WIDENER LIBRARY
HX GQ6V 0

Sci 1285.218

Harvard College Library
Transferred
FROM
Chemical Laboratory

SCIENCE CENTER LIBRARY

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1867.

DRITTER BAND.

MIT ZWEI STEINDRUCKTAFELN.

LEIPZIG, 1867.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

HUNDERT UND ZWEITER BAND.

MIT ZWEI STEINDRUCKTAFELN.

LEIPZIG, 1867.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Sc 1285·218

HARVARD COLLEGE LIBRARY
TRANSFERRED TO THE
CHEMICAL LABORATORY

DEC 2 1930

Inhalt

des hundert und zweiten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Seite

I. Ueber das Kieselfluorrubidium. Von Franz Stolba . . 1

II. Ueber das krystallisirte Kieselfluorkupfer. Von Franz Stolba 7

III. Ueber das Aescigenin und einige damit verwandte Stoffe, Caïncin und Chinovin. Von Dr. Friedrich Rochleder 16

IV. Ueber Neurin und Sinkalin. Von Prof. A. Claus und Dr. C. Keesé 24

V. Einwirkung des Chlors auf Sulfobenzid 27

VI. Einige neue bis jetzt nicht gekannte Eigenschaften des reinen Naphthalins. Von Dr. H. Vohl 29

VII. Darstellung des Kupferhypersulfidammonium. Von Dr. H. Vohl 32

VIII. Verfahren zur Darstellung von Jodwasserstoffsäure. Von Dr. Clemens Winkler 33

IX. Mineralogische Mittheilungen. Von Dr. K. Haushofer.

1) Ueber den Melakolith von Gefrees 35

2) Glaukonit von Havre 38

X. Ueber Berlinerblau. Von Franz Reindel 38

XI. Ueber einige Ferrocyanid- und Ferrocyanür-Verbindungen. Von Franz Reindel 43

Seite

XII. Betrachtungen über die Rolle, die das salpetrigsaure Ammoniak in der Natur spielt. Von Dr. A. Froehde . . 46

XIII. Notizen.

1. Eine galvanische Kette mit Pikrinsäure 55
2. Durchsichtigkeit des rothglühenden Eisens 55
3. Ueber die Absorption der Kohlensäure durch einige Oxyde. Von J. Kolb 56
4. Mineralquelle von Sauerbrunn bei Wiener Neustadt . 58
5. Ueber die Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf einige aromatische Aldehyde 58
6. Leuchtgas aus Petroleumrückständen 59
7. Ueber die isomeren Zustände der Kieselsäure 60
8. Gerbsäuren 62
9. Ueber das Oxydationsproduct des Isodulcits 63
10. Ueber das Verhalten einer Lösung von Campher in Steinöl gegen Kalium 63
11. Camphersäure 63
12. Ueber das Dibenzyl 64
13. Ueber einige Verbindungen der Wolframsäure . . . 64

Zweites Heft.

XIV. Ueber das Thallium und seine Verbindungen. (I. Theil.) Von Dr. Carstanjen 65

XV. Ueber die Zersetzung der schwefelsauren Salze bei hoher Temperatur. Von Boussingault 90

XVI. Ueber die Aether der Säuren des Arsen. Von J. M. Crafts 96

XVII. Ueber das Saponin. Von Dr. Friedrich Rochleder 98

XVIII. Ueber die Stammrinde von *Pyrus Malus* L. und *Aesculus Hippocastanum* L. Von Dr. Friedrich Rochleder . 103

XIX. Ueber die Umwandlung der Gallussäure in Gerbsäure. Von Dr. Julius Löwe 111

XX. Notizen.

1. Vorkommen und Gewinnung des Bernsteins im Samlande 120
2. Ueber Lichtentwickelung bei der Oxydation des Kaliums und Natriums an der Luft 123

Seite
3. Neue Methode der Feuervergoldung 123
4. Platinfabrikation. Magnesium etc. 125
5. Untersuchung des weissen Ueberzugs und der inneren schwarzen Masse eines Feuersteins von der Insel Rügen. Von Dr. K. Frisch 128

Drittes Heft.

XXI. Ueber das Thallium und seine Verbindungen. (II. Theil.) Von Dr. Carstanjen 129
XXII. Mittheilungen von C. F. Schönbein.
1. Ueber die Uebertragbarkeit des vom Terpentinöl und andern ähnlichen organischen Materien aus der Luft aufgenommenen Sauerstoffs auf das Wasser 145
2. Ueber die Anwesenheit beweglich-thätigen Sauerstoffs in organischen Materien 155
3. Einige Angaben über das Guajakharz 164
4. Ueber das Brasilin und dessen Fluorescenz 167
XXIII. Zwei neue Anilinderivate. Von Justus Wolff . . . 170
XXIV. Beitrag zur Kenntniss des Orleansfarbstoffs. Von W. Stein 175
XXV. Notizen.
1. Ueber ein Hydrat des Schwefelkohlenstoffs 183
2. Eine einfache Methode um Jod und Brom in derselben Flüssigkeit zu erkennen 184
3. Ueber das Thallium 185
4. Eine schwarze Pharaoschlange 187
5. Ein Chlorproduct des Toluols 188
6. Verwandlung des Anilins in Azobenzol 189
7. Trixylylamin 189
8. Trichlorhydrin und Ammoniak 190
9. Ueber das in dem Meteoreisen von Lénarto eingeschlossene Gas 191
10. Trichlordracylsäure 192

Viertes Heft.

Seite

XXVI. Ueber den Nachweis des Ozons und die Anwesenheit desselben in der Atmosphäre. Von Dr. D. Huizinga 193

XXVII. Ueber basische Kupfersulfate. Von Franz Reindel 204

XXVIII. Ueber die Blausäureentwickelung mit Kaliumferrocyanür und Schwefelsäure. Von Franz Reindel . 207

XXIX. Chemische Untersuchung des Mineralwassers zu Neumarkt in der Oberpfalz. Von Prof. Dr. Buchner . 209

XXX. Beiträge zur Kenntniss der Binitrophenylsäure. Von Hans Gruner 222

XXXI. Zur Bestimmung der salpetrigen Säure durch übermangansaures Kali. Von W. Kubel 229

XXXII. Ueber die Löslichkeit einiger Erd- und Metallcarbonate in kohlensäurehaltigem Wasser. Von Prof. Dr. Rudolf Wagner 233

XXXIII. Elementarzusammensetzung der thierischen Fette . . 239

XXXIV. Synthese organischer Säuren mittelst chloriger Säure. Von L. Carius 242

XXXV. Ueber das Mesitylen (Mesitylol) 245

XXXVI. Ueber benzolschweflige und toluolschweflige Säure und deren Derivate 250

XXXVII. Notizen.

1. Das lösliche Berlinerblau 255

2. Bereitung von Zinkäthyl 256

Fünftes Heft.

XXXVIII. Beiträge zur Analyse brennbarer Gase, insbesondere des Leuchtgases. Von Dr. Carl Otto Grass. Hierzu Tafel I. 257

XXXIX. Beiträge zur Kenntniss des Indiums. Von Dr. Clemens Winkler 273

XL. Die Bronzefarben, mit Bezug auf die internationale Ausstellung in Paris im Jahre 1867. Von Prof. Dr. Rudolf Wagner 298

Seite

XLI. Notizen.
1. Ueber die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern 310
2. Oenanthyliden und Capryliden 311
3. Chlorvaleriansäure. Valerolactinsäure. Butalanin . 313
4. Ueber das gallussaure Silberoxyd 314
5. Einige Chromrhodanidverbindungen 316
6. Pariser Violett, ein neuer Anilinfarbstoff 317
7. Ueber Julin's Chlorkohlenstoff 319
8. Binitrochlorphenylsäure 319
9. Neue Reaction zur Unterscheidung der Weinsäure und Citronensäure 320
10. Wirkung des Zinks auf Phosphorchlorür und Jodäthyl 320

Sechstes Heft.

XLII. Ueber einige Bestandtheile des Roggensaamens. Von Prof. Dr. H. Ritthausen.
1. In Weingeist lösliches Gummi 321
2. Cholesterin und Palmitinsäure im Fette des Roggens 324
3. Buttersäuregährung des Roggenmehls 326
XLIII. Ueber das hippursaure Eisenoxyd und seine Anwendung zur Bestimmung der Hippursäure. Von Dr. E. Salkowski 327
XLIV. Bestimmung der stickstoffhaltigen organischen Materien im Wasser 333
XLV. Die höheren Homologen des Chinolins 335
XLVI. Neue Untersuchungen über die Isomerie des Chloräthyls und des gechlorten Propylens. Von Alphons Oppenheim 338
XLVII. Die Hydrüre des Benzosalicyls, Disalicyls, Methyl- und Aethylsalicyls 342
XLVIII. Isomerien der aromatischen Säuren 346
XLIX. Synthese der Anissäure = Methylparoxybenzoësäure . 351
L. Ueber Naphtocyaminsäure 353
LI. Ueber einige Nitrile 355
LII. Ueber die chemische Zusammensetzung des Prehnits. Von Dr. Hugo Laspeyres in Berlin 357

Seite

LIII. Ueber Lichtentwickelung bei der langsamen oder unvollständigen Oxydation verschiedener Stoffe. Von Heinrich Baumhauer 361

LIV. Ueber die allgemeinen metallurgischen Methoden von Whelpley und Storer 362

LV. Ueber Pyrophosphorsäure 367

LVI. Chemische Notizen. Von Prof. Dr. Ritthausen.

1. Dolomitreicher Mergel 369
2. Lithionhaltiger Mergel und Boden in Ostpreussen . . 371
3. Bildung von Vivianit im Grunde einer Düngergrube . 373
4. Blasenstein (eines Ochsen) von Kieselerde 374
5. Soda als sogenannter Mauersalpeter 375
6. Portland-Cement von Powunden 376
7. Reaction auf Proteïnstoffe 376

LVII. Notizen.

1. Partzit, ein neues Mineral 378
2. Einige neue synthetische Kohlenwasserstoffe 378
3. Ueber Pugh's Bestimmung der Salpetersäure . . . 380
4. Dijodaceton 380
5. Analyse der Schwefelquellen in Spalato 381
6. Analyse des Meerwassers an der Küste von Spalato . 382
7. Ueber die Oxydation des Amylalkohols 384

Siebentes und achtes Heft.

LVIII. Ueber Darstellung krystallisirter Körper mittels des Löthrohrs. Von G. Rose. Hierzu Tafel II. 385

LIX. Fortgesetzte Bemerkungen zu Marignac's Untersuchungen über Niobium und Ilmenium. Von R. Hermann . 399

LX. Ueber Rewdanskit, ein neues Nickelerz, so wie über Darstellung von Nickel aus diesem Minerale. Von R. Hermann 405

LXI. Ueber den Glaukodot von Hakansbö in Schweden. Von Prof. Dr. F. v. Kobell 409

LXII. Ueber die Schwefelung und Entschwefelung (Regeneration) der zur Reinigung des Leuchtgases gebrauchten Masse. Von Henning 411

Seite

LXIII. Ueber die chemische Zusammensetzung der Schaalen und einiger Weichtheile lebender Brachiopoden. Von Dr. Hilger 418

LXIV. Ueber die Identität von Hydrocarotin und Cholesterin. Von Dr. A. Froehde 424

LXV. Ueber die Umwandlung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Phenole. Von Ad. Würtz 430

LXVI. Ueber die Polymeren des Acetylen. Von Berthelot . 432

LXVII. Flüssige Kohlenwasserstoffe als Destillationsproducte einer Kalkseife. Von C. M. Warren und F. H. Storer 436

LXVIII. Untersuchung des Rangoon-Erdöls 441

LXIX. Ueber das Binitronaphtol. Von C. A. Martius . . . 442

LXX. Versuche über die Trennung der Niobsäure von der Titansäure. Analyse des Aeschynits. Von Marignac . . 448

LXXI. Bestimmung des Eisenoxyduls in Silicaten, die in gewöhnlichen Mineralsäuren unlöslich sind 454

LXXII. Die Selenmineralien von Skrikerum 456

LXXIII. Ueber die Entstehung der Salpeter- und Boraxlager in Peru. Von Dr. C. Noellner 459

LXXIV. Chemische Analyse der Ursprungsquelle in Baden bei Wien. Von Samuel Kónya 464

LXXV. Analyse der Emmaquelle zu Gleichenberg in Steiermark. Von Prof. Gottlieb 472

LXXVI. Notizen.

1. Bestimmung des Kupfers 477
2. Regeneration des zur Chlorentwickelung gebrauchten Braunsteins 478
3. Die Allotropien des Arsens 479
4. Ueber Bromtoluol 480

Register über die drei Bände des Jahrgangs 1867 . . . 481

I.

Ueber das Kieselfluorrubidium.

Von

Franz Stolba in Prag.

Die grosse Aehnlichkeit in den Eigenschaften der entsprechenden Kalium- und Rubidium-Salze bewährt sich auch bei dem Kieselfluorrubidium, wie sich in folgendem ergeben wird.

Darstellung des Salzes. Versetzt man die Auflösung eines Rubidiumsalzes mit Kieselflusssäure, so entsteht selbst bei starker Verdünnung ein opalisirender bald zu Boden fallender Niederschlag von Kieselfluorrubidium, wie schon Bunsen angiebt. Ich wählte als Ausgangspunkt der Bereitung des reinen Salzes reinen Rubidiumalaun, löste diesen in heissem Wasser und fällte mit einer concentrirten Lösung von reinem Kieselfluorkupfer. Nach dem Absetzen des Niederschlags wurde die noch mässig warme Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag mit etwa dem zehnfachen Volum Wasser aufgerührt, nach dem Absetzen wieder abgegossen und diess so oft wiederholt, bis die obere Flüssigkeit nicht mehr auf Kupfer (mit Blutlaugensalz) reagirte. Der Niederschlag lässt sich nicht auf einem Filter auswaschen, weil sich beim Erkalten ein wenig einer gallertartigen farblosen Masse (vielleicht Kieselerdehydrat) absetzt, die das Filter sehr bald verstopft. Der durch Decantation wohl ausgesüsste Niederschlag wurde schliesslich auf einem Filter gesammelt und in mässiger Wärme getrocknet, er erwies sich bei der Untersuchung als reines Kieselfluorrubidium.

Krystallisation und Dichte des Salzes.

Das Kieselfluorrubidium stellt aus heissen Lösungen gefällt, ein feines krystallinisches Pulver dar, aus kalten Lö-

sungen dargestellt, ist es minder deutlich krystallinisch. Unter dem Mikroskop bemerkt man, dass die Krystalle meist Würfel sind, deren Ecken durch Oktaëderflächen mehr oder minder abgestumpft erscheinen. An manchen Krystallen erscheint die Combination mit dem Rhombendodekaëder, auch kommen einzelne Oktaëder vor.

Die Krystalle sind vollkommen durchsichtig und nehmen sich unter dem Mikroskop sehr schön aus. In der Kälte gefällt, sind sie viel kleiner als bei Anwendung heisser Lösungen, und in der Flüssigkeit vertheilt, oder als feuchter Niederschlag, schwieriger wahrnehmbar als das trockene Salz, welches man bei der Beobachtung am besten mit etwas Petroleum befeuchtet.

Verglichen mit dem Kieselfluorkalium, welches ebenfalls in Hexaëdern und Combinationen desselben mit dem (untergeordneten) Oktaëder auftritt, ist das Kieselfluorrubidium in feuchtem Zustande viel leichter wahrnehmbar und sind die Krystalle unter *gleichen* Umständen gefällt, stets viel grösser.

Bei dem Kieselfluorrubidium findet man oft Krystalle, wo Oktaëder und Hexaëder im Gleichgewichte stehen oder das Oktaëder vorherrscht, bei dem Kieselfluorkalium herrscht das Hexaëder vor und die Oktaëderflächen erscheinen nur untergeordnet.

Uebrigens sei hier noch bemerkt, dass die Angabe, *das frischgefällte Kieselfluorkalium sei amorph*, auf einem Irrthum beruht. Das frischgefällte Kieselfluorkalium ist schwer wahrnehmbar, allein man erkennt sogleich seine wahre Form, wenn man entweder zu der Flüssigkeit, worin es suspendirt ist oder auch zu dem feuchten Niederschlage selbst, etwas hochgrädigen Weingeist zufügt. Man sieht sogleich, dass das Kieselfluorkalium aus einem Aggregat kleiner Würfelchen besteht. Selbst aus seiner wässerigen Lösung durch Weingeist gefällt, erscheint es so krystallisirt. Ebenso deutlich sieht man diess, wenn man etwas von dem Niederschlage bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Exsiccator eintrocknen lässt, und dann für sich oder mit Petroleum befeuchtet mikroskopisch betrachtet.

Die angeführten Merkmale gestatten eine Unterscheidung der beiden Verbindungen vor dem Mikroskope.

Die Dichte des Kieselfluorrubidiums wurde mittelst der gesättigten Lösung bestimmt und folgendes Resultat erhalten.

An 1,54 Grm. Salz Dichte = 3,3445 (20° C., Wasser von 20° C. = 1).

An 1,47 Grm. Salz Dichte = 3,3321 (20° C., Wasser von 20° C. = 1).

Wie sich hieraus ergiebt, besitzt das Kieselfluorrubidium eine *ansehnliche* Dichte, merklich höher als jene des Kieselfluorkaliums, welche 2,6655 (17,5° C.) beträgt.

Löslichkeit in Wasser. Das Kieselfluorrubidium ist bei gewöhnlicher Temperatur leichter löslich als das Kaliumsalz, ebenso bei Siedhitze.

Eine bei 20° C. gesättigte Lösung ergiebt eine Dichte = 1,0013, selbe schmeckt und reagirt deutlich sauer.

Der Salzgehalt der Lösung wurde acidimetrisch mittelst titrirten Kalkwassers ermittelt und so folgendes Ergebniss erhalten.

50,065 Grm. Lösung enthielten 0,0812 Grm. Kieselfluorrubidium.

100,13 Grm. Lösung enthielten 0,15988 Grm. Kieselfluorrubidium.

Hieraus folgt, dass bei 20° C. ein Theil Kieselfluorrubidium 614—625 Th. Wasser zur Lösung erfordert.

Kieselfluorkalium löst sich bei 17,5 C. in 8351 Theilen Wasser auf.

Bei Siedhitze ist das Kieselfluorrubidium etwa 9 Mal leichter löslich, denn es enthielten bei Siedhitze gesättigt

33,645 Grm. der Lösung 0,45428 Grm. Kieselfluorrubidium,

37,4935 Grm. der Lösung 0,4964 Grm. Kieselfluorrubidium.

Hiernach berechnet sich, dass bei Siedhitze 1 Th. Kieselfluorrubidium

73,05—74,53, im Mittel 73,8 Th. Wasser zur Lösung erfordert.

Das Kalisalz verlangt bei Siedhitze 104,8 Th. Wasser.

In Säuren ist das Kieselfluorrubidium noch leichter lös-

lich als in Wasser, gerade so wie das Kaliumsalz, starker Weingeist löst es nicht auf.

Acidimetrische Bestimmung des Kieselfluorrubidiums.

Das Kieselfluorrubidium lässt sich in ganz gleicher Art wie das Kieselfluorkalium etc. mittelst titrirter Alkalien acidimetrisch bestimmen, und lassen die gewonnenen Resultate bei passender Wahl der alkalischen Flüssigkeit selbst für sehr kleine Mengen nichts zu wünschen übrig.

Zu Folge der Zersetzungsgleichung $RuFl,SiFl_2 + 2KO = \left.\begin{matrix}K_2\\Ru\end{matrix}\right\}Fl_3 + SiO_2$ entspricht (Ru = 85,4) je 1 C.C. Normalalkali 0,0782 Grm. ($RuFl,SiFl_2$).

Aus diesem Factor ist ersichtlich, dass schon jedes $^1/_{10}$ C.C. Normalalkali nahezu 0,008 Grm. der Verbindung entspricht, und dass es demnach für genaue Bestimmungen nothwendig erscheint verdünntere Lösungen anzuwenden.

Noch besser als entsprechend verdünnte Kalilauge eignet sich zur Bestimmung namentlich kleinerer Mengen unter 0,2 Grm. Salz das Kalkwasser, welches jedoch vollkommen oder nahezu gesättigt sein soll.

Man stellt den Titer desselben am besten auf chemisch reines Kieselfluornatrium. Um wiederholtes Abwägen dieses Salzes zu vermeiden, löse man von dem trockenen Salze 4,7 Grm. in 300 C.C. heissen Wasser auf, verdünne diese Lösung im Literkolben auf 1000 C.C., rühre gut um, lasse erkalten und ergänze genau zum Strich. Die erhaltene Lösung entspricht genau $^1/_{10}$ Normalsäure.

Man nimmt von derselben genau 10—50 C.C. Lösung, erhitzt nahe zum Kochen, fügt etwas Lakmustinctur zu und lässt von dem vorräthigen völlig klaren Kalkwasser so lange unter Umrühren zulaufen, bis die Flüssigkeit oben blau erscheint und die Einfallstelle nicht wahrgenommen werden kann.

Man berechnet nach wiederholtem Versuche den Factor des Kalkwassers für Normal, indem man die für 10 C.C. Kieselfluornatriumlösung erforderliche Zahl C.C. Kalkwasser in die Zahl 1 dividirt.

So forderten z. B. 10 C.C. Kieselfluornatriumlösung 23,5 C.C.

Kalkwasser und hieraus folgt der Factor für Normal = 0,04255.

Für vollkommen gesättigtes Kalkwasser ergab sich der Factor = 0,046153.

Es ist zweckmässig, die Ausflussspitze der Bürette nicht eng zu nehmen, um das Kalkwasser rasch auslaufen lassen zu können und dasselbe mittelst eines Kalk-Natron-Rohrs vor dem Anziehen der Kohlensäure zu schützen.

Bei grösseren Mengen, etwa von 0,2 Grm. Kieselfluormetall an, ist es zweckmässiger, die Bestimmung mit Normalalkali zu beginnen und mit Kalkwasser zu vollenden.

Man geht so weit mit Normalalkali in ganzen C.C., dass man annehmen kann, die Hauptmasse zersetzt zu haben, und vollendet den Versuch mit Kalkwasser.

Das Kalkwasser ist für grössere Mengen deswegen weniger angezeigt, weil man die Büretten mehrmals füllen muss und weil sich zu viel Fluorcalcium ausscheidet, welches mit dem Lakmusfarbstoff einen violetten Niederschlag bildet, der die Reaction minder empfindlich macht.

Um auch hier genaue Resultate zu erhalten, ist es am besten, jeweilig etwas Lakmustinctur zuzusetzen und den Niederschlag sich gut absetzen zu lassen, was in der heissen Flüssigkeit rasch erfolgt. Das Kalkwasser lässt man alsdann nahe am Rande einfallen. In dieser Art erhält man auch bei grösseren Mengen sehr genaue Resultate, muss aber dafür bedacht sein, wegen des *grossen Verbrauchs* an Kalkwasser geräumige Porcellanschalen anzuwenden, welche schliesslich alle Flüssigkeit fassen.

Als mittelst des auf Kieselfluornatrium gestellten Kalkwassers gewogene Mengen von Kieselfluorrubidium titrirt wurden, ergab sich *genau* das Resultat, welches erhalten werden sollte, wodurch auch das Aequivalent des Rubidiums = 85,4 bestätigt wird.

Wie kleine Mengen von Kieselfluorrubidium in dieser Art bestimmt werden können, zeigt folgende ausgedehnte Versuchsreihe, bei welcher eine Kieselfluorrubidiumlösung verwendet wurde, die in 250 C.C. genau 0,100 Grm. Salz enthielt. Also enthielt 1 C.C. 0,0004 Grm. $RuFl,SiFl_2$.

Factor des Kalkwassers für Normal 0,042194, da 10 C.C. Kieselfluornatriumlösung 23,7 C.C. Kalkwasser erforderten.

Es verlangten C.C. Kieselfluorrubidiumlösung	C.C. Kalkwasser	demnach gefunden	anstatt
0,4 C.C.	0,05	0,000165	0,00016 Grm.
0,4 „	0,05	0,000165	0,00016 „
1,0 „	0,15	0,0005	0,0004 „
1,0 „	0,15	0,0005	0,0005 „
2,0 „	0,25	0,00082	0,0008 „
3,0 „	0,40	0,00131	0,0012 „
4,0 „	0,50	0,00165	0,0016 „
5,0 „	0,60	0,00198	0,0020 „
6,0 „	0,70	0,00231	0,0024 „
7,0 „	0,80	0,00263	0,0028 „
8,0 „	1,00	0,00329	0,0032 „
10,0 „	1,20	0,00396	0.0040 „
12,0 „	1,45	0,00476	0,0048 „
15,0 „	1,80	0,00594	0,0060 „
20,0 „	2,40	0,00792	0,0080 „
30,0 „	3,70	0,01221	0,0120 „
60,0 „	7,35	0,02426	0,024 „

Bei diesen Versuchen wurden wechselnde, jedoch in gewöhnlichen Grenzen gehaltene Mengen Wasser zugesetzt, der Einfluss der Verdünnung war zwischen diesen Gränzen nicht merklich.

Nachdem das Kieselfluorrubidium acidimetrisch eben so genau bestimmt werden kann, wie das Kieselfluorkalium, und da es ferner aus Rubidionsalzen durch Kieselflusssäure bei Weingeistzusatz vollständig abgeschieden wird, so kann man von diesem Verhalten Gebrauch machen zur Analyse der Rubidion-Salze.

Man versetzt die concentrirte Lösung des Salzes (eventuell wird sie durch Eindampfen concentrirt) mit einer genügenden Menge Kieselflusssäure, rührt um, fügt das doppelte Volum starken Weingeist hinzu und lässt nach abermaligem Umrühren in einer kaltes Wasser haltenden Schale so lange stehen, bis sich der Niederschlag *vollkommen abgesetzt* hat. Bezüglich dessen, welche Rubidionsalze in dieser Art analysirt werden können und w. m., gilt Alles, was ich in meiner Abhandlung: „Ueber die Bedeutung der Kieselflusssäure für die chemische Analyse," dies. Journ. 94, 24, anführte. Die

angestellten Probe-Analysen zeigten, wie nicht anders zu erwarten war, die Anwendbarkeit der Methode zur genauen Analyse der meisten Rubidionsalze.

II.

Ueber das krystallisirte Kieselfluorkupfer.

Von

Franz Stolba in Prag.

Das Kieselfluorkupfer gehört zu den interessantesten Kieselfluorverbindungen. Seine Eigenthümlichkeiten und der Umstand, dass ich (bei gewöhnlicher) Temperatur nur Krystalle dieses Salzes erhalten konnte, deren Wassergehalt den vorliegenden Angaben widerspricht, gaben Veranlassung, diess zuerst von Berzelius, später krystallographisch von Marignac*) untersuchte Salz in Bezug auf seine wichtigsten Verhältnisse zu studiren.

Darstellung des reinen Salzes. Man kann das reine Salz auf doppelte Art bereiten. Entweder durch Auflösen von reinem Kupferoxyd oder kohlensaurem Kupferoxyd in reiner Kieselflusssäure, oder aus schwefelsaurem Kupferoxyd und Kieselfluorbaryum durch Umsetzung.

Die erste Methode verlangt die Anwendung völlig reiner Materialien, und ist es daher erforderlich, dieselben einer sorgfältigen Prüfung zu unterziehen, insbesondere muss auch

---

*) Die schönen Untersuchungen Marignac's über Kieselfluorverbindungen sind selbst in den neuesten und vollständigsten Lehrbüchern kaum berücksichtigt. — In Kopp's Jahresberichten über die Fortschritte der Chemie finden sich die betreffenden Verbindungen im Sachregister nicht namentlich angeführt, weder bei dem betreffenden Metall noch unter dem Namen Kieselfluor.

So geschah es, dass ich die betreffenden Angaben erst bei Abschluss dieser Arbeit daselbst zufällig auffand. An diesem Orte sei auch bemerkt, dass auch das *Kieselfluorlithium* schon im Jahre 1859 von Marignac dargestellt und krystallographisch untersucht wurde, wie ich eben erst jetzt finde. Seine Angaben stimmen mit denen in meiner Abhandlung: „Ueber das Kieselfluorlithium," überein.

die Kieselflusssäure auf Schwefelsäure, Chlor, Salpetersäure, Arsen etc. geprüft werden. Sind die Materialien rein, so verfährt man am Besten der Art, die Kieselflusssäure in einem Kessel von reinem Kupfer zum Kochen zu erhitzen und die erforderliche Menge von kohlensaurem Kupferoxyd in kleinen Antheilen zuzufügen.

Hierbei scheidet sich stets etwas Kieselerde ab, zu deren Abscheidung die durch Verdampfen concentrirte Lösung durch sorgfältig extrahirte Filter filtrirt wird. Die concentrirte Flüssigkeit wird in demselben Kupferkessel fast zur Trockne verdampft, wobei sich oft eine kleine Menge grüner Flocken ausscheidet, die man durch Zusatz von wenig Kieselflusssäure in Lösung bringen kann. Die erhaltene Krystallmasse lässt man abtropfen, wäscht mit wenig Wasser nach, löst in Wasser und bringt das Filtrat in Platinschalen unter den Exsiccator zur freiwilligen Verdunstung. Man kann auch zweckmässig kleine Bechergläser oder Porcellanschalen anwenden, welche innen mit Paraffin sorgfältig ausgegossen wurden. Steht keine reine Kieselflusssäure zur Verfügung, so ist es besser, dieselbe auf reines Kieselfluorbaryum zu verarbeiten. Man kocht diess Salz im Kupferkessel mit der Auflösung einer äquivalenten Menge reinen Kupfervitriols wobei die Umsetzung rasch verläuft. Da jedoch der entstehende schwefelsaure Baryt stets einige Procente Kieselfluorbaryum einhüllt und vor der Zersetzung schützt, so fügt man nach etwa $^1/_4$stündigem Kochen so lange Kieselfluorbaryum in kleinen Mengen hinzu, bis das Filtrat keine Spur Schwefelsäure mehr enthält. Man filtrirt hierauf die erkaltete concentrirte Flüssigkeit ab und verfährt genau so, wie oben beschrieben wurde.

Den verwendeten Kessel findet man mit einer dünnen rothen festhaftenden Rinde (wohl Kieselkupferfluorür) überzogen.

Zusammensetzung, Krystallisation und Dichte des Salzes. Die Formel des bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Salzes ist für SiO_2 nach Berzelius $CuFl,SiFl_2 + 7HO$; nach Marignac $CuFl,SiFl_2 + 6HO$.

Verschiedene Krystallisationen, die sich bei Temperaturen

zwischen 10—22° C. unter dem Exsiccator gebildet hatten, ergaben mir stets nur die Zusammensetzung $CuFl,SiFl_2 + 6^1/_2HO$ oder richtiger $2(CuFl,SiFl_2) + 13HO$.

Krystalle von anderer Zusammensetzung konnte ich bei diesen Temperaturgränzen nicht erhalten. Nach Berzelius sind die erhaltenen Krystalle Rhomboëder und sechsseitige Prismen; nach Marignac ebenfalls hexagonale Krystalle $\infty P_2 . R$ ($R : R$ in den Endkanten 125° 30′).

Meine Beobachtungen stimmen ganz zu diesen Angaben, ich bemerkte auch an den Krystallen eine ungleichmässige Entwickelung der Flächen.

Bei den sehr in die Länge gezogenen Krystallen beobachtete ich meist, dass von den Seiten des Prismas die abwechselnden übermässig entwickelt waren, so dass der Durchschnitt des Krystalls ein gleichseitiges Dreieck mit schwach abgestumpften Ecken darstellt. Bei anderen Krystallen waren wieder zwei Gegenseiten des Prismas übermässig entwickelt, so dass dieselben tafelartig erscheinen. Nur einzelne wenige zeigten eine gleichmässige Entwickelung nach allen Dimensionen.

Die Krystalle erlangen bei Anwendung grösserer Flüssigkeitsmengen eine sehr ansehnliche Grösse, besitzen in grösseren Exemplaren eine schöne tiefblaue Farbe und schliessen keine Mutterlauge ein. An trockener Luft, namentlich unter dem Exsiccator verwittern sie sehr rasch, aber eben so rasch werden sie an feuchter Luft nass und zerfliessen endlich vollständig.

Die Dichte des feinzerriebenen Salzes mittelst Steinöl an 9 Grm. des Salzes bestimmt, wurde zu 2,1576 befunden (19° C., Wasser von 19° C. = 1).

Löslichkeit in Wasser und Weingeist. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, bei 17° C. löst sich 1 Theil Salz in 0,428 Th. Wasser auf. Die Lösung enthält 70,04 p.C. krystallisirtes Salz. Die Dichte derselben beträgt

gesättigt bei
- 17° C. = 1,6241
- 20° C. = 1,62704
- 21° C. = 1,6274.

Die Löslichkeit in Weingeist hängt von dem Wasser-

gehalte desselben ab, er löst desto mehr, je mehr Wasser zugegen ist.

Bringt man die Krystalle in schwachen Weingeist, so zergehen sie darin rasch, und man findet, dass wenn die Lösung bereits gesättigt worden, der Rest des Salzes zu einer blauen Flüssigkeit zerfliesst, über welcher die lichter gefärbte geistige schwimmt.

Diese untere Flüssigkeit entsteht auch, wenn man zu einer gesättigten Lösung des Salzes in schwachem Weingeist vorsichtig und nach und nach hochgrädigen Weingeist zufügt und schüttelt. Es scheidet sich endlich unten mehr oder weniger derselben ab. Sie enthält *Weingeist in ansehnlicher Menge.* Fügt man noch mehr hochgrädigen Weingeist hinzu und schüttelt, so scheidet sich schliesslich starres Salz aus, welches lichtblau gefärbt ist.

Es wurde eine Probe desselben gesammelt und zwischen trocknem Filtrirpapier wiederholt gepresst, bis es keine Feuchtigkeit mehr abgab, dass gepresste Salz stellte hierauf eine lichtblaue harte Masse dar.

Es enthielt zu Folge der Analyse

67,77	($CuFl,SiFl_2$)
32,23	Wasser
100,00	

Diese Zusammensetzung würde am besten zu der Formel $2(CuFl,SiFl_2) + 11HO$ stimmen, denn diese verlangt

67,47	($CuFl,SiFl_2$)
32,53	Wasser
100,00	

Wie sich hieraus ergiebt, hat der hochgrädige Weingeist dem Salze Wasser entzogen. Es würde eine eingehende Untersuchung erfordern, um entscheiden zu können, ob unter diesen Umständen stets dieses Salz entsteht oder auch noch Salze mit anderem Wassergehalt gebildet werden können.

Zum Behufe einiger Löslichkeitsbestimmungen wurden gewogene Antheile der vollkommen gesättigten weingeistigen Flüssigkeit mit Wasser gemischt und der Destillationsprobe unterworfen. Das gewogene Destillat wurde auf seine Reaction geprüft, und wenn sauer reagirend, unter Zusatz von

etwas Kreide nochmals destillirt. *Nach 24stündigem Stehen**) wurde die Dichte des Destillats bestimmt und hieraus und den anderen Daten der Alkoholgehalt berechnet. In einem besonderen Antheile wurde die Menge des Kieselfluorkupfers ermittelt. Des Vergleichs wegen beziehen sich die folgenden Angaben auf das Salz $2(CuFl,SiFl_2) + 13HO$.

Es erfordert hiervon

1 Th. Weingeist von 92 p.C. (Gewichtsprocent)		617 Th.	bei 20° C.
1 „ „ „ 85 „	„	150 „	
1 „ „ „ 62 „	„	17,5—17,9 Th.	

In ganz gleicher Art wurden auch 2 Proben der oben erwähnten blauen Flüssigkeit, die durch vorsichtigen Zusatz von hochgrädigem Weingeist aus einer Lösung in 62 p.C. Weingeist abgeschieden worden war, untersucht.

Es ergab solche von der Dichte 1,3082 (20° C.), ferner Dichte = 1,3493 (20° C.).

Alkohol	18,40	23,60
Krystallisirtes Kieselfluorkupfer	46,96	50,86
Wasser	34,64	25,54
	100,00	100,00

Ich betrachte diese Flüssigkeit vorläufig als eine Lösung des krystallisirten Salzes in schwachem Weingeist. Ich hatte auch noch nicht Gelegenheit ihr Verhalten in starker Kälte beobachten zu können.

Nachträglich sei noch bemerkt, dass sich beim Erhitzen der gesättigten Lösung in 62 p.C. Weingeist ebenfalls eine blaue Flüssigkeit ausscheidet, welche eine analoge Zusammensetzung haben dürfte.

Verhalten in der Wärme. Im Luftbade einer Temperatur von 100° C. anhaltend ausgesetzt, verliert das Salz ohne zu schmelzen allmählich Wasser. Der Verlust betrug nach 5 Stunden, wobei 3 Wägungen übereinstimmten, 14,16 p.C., sehr nahe entsprechend $2^1/_2HO$, denn der Rechnung zu Folge sollte diess 13,96 p.C. betragen. Der Rückstand hatte dem-

*) Es ist nothwendig, das Destillat so lange stehen zu lassen, weil erst nach längerem Stehen die nothwendige Mischung und Verdichtung eintritt. Dieser höchst wesentliche Umstand, dessen Nichtbeachtung bedeutende Fehler bedingt, wird in den betreffenden Lehrbüchern kaum hervorgehoben!

nach die Zusammensetzung $CuFl,SiFl_2 + 4HO$, gleich jenen monoklinischen Krystallen, welche Marignac durch Verdampfen einer Lösung bei 50° C. erhalten hatte. Als jedoch der Rückstand noch durch 24 Stunden bei derselben Temperatur erhitzt wurde, verlor er allmählich mehr Wasser, schliesslich bis 14,49 p.C., worauf ein Unfall die Fortsetzung dieses Versuchs verhinderte. Auf 125° C. erhitzt, verlor das Salz in 4 Stunden 56,3 p.C. seines Gewichts, und löste sich nunmehr in Wasser nicht mehr vollständig auf, da es Fluorkiesel verloren hatte. Eine gesättigte Lösung des Salzes im Wasserbade verdampft, stäubt während des Verdampfens fortwährend Salz aus, von dem ich in dieser Art einige Decigrm. sammeln konnte. Ein merkwürdiges Verhalten.

Analyse des Salzes. Der Uebersicht wegen seien hier die den verschiedenen Formeln entsprechenden Gehalte an Kupfer, Siliciumfluor und Wasser zusammengestellt.

	$CuFl,SiFl_2$		
	6HO	6½HO	7HO
Cu	20,22	19,655	19,12
$SiFl_3$	45,32	44,050	42,86
HO	34,46	36,294	38,02
	100,00	100,00	100,00

Bestimmung des Kupfers. Man kann den Kupfergehalt des Salzes sowohl gewichts- als maassanalytisch bestimmen. Gewichtsanalytisch am einfachsten und genauesten nach der Methode von Fresenius, wobei das Kupfer durch Zink metallisch abgeschieden und als solches gewogen wird. Es sei hier ein für allemal bemerkt, dass sich sämmtliche Analysen auf Krystalle beziehen, die sich an dem Boden oder den Seiten des Krystallisationsgefässes gebildet hatten, nachdem ich mich wiederholt überzeugt hatte, dass sie keine Mutterlauge einschliessen und auch mit dem *zerriebenen und gepressten Salze dieselben Resultate* erhalten hatte.

So lieferten z. B.

0,4305 Grm. des Salzes 0,0845 Kupfer = 19,63 p.C.; Theorie 19,655 p.C.

0,3555 Grm. des Salzes 0,0700 Kupfer = 19,69 p.C.

Versuche das Kupfer als *Kupferoxyd abzuscheiden und zu*

wägen, gaben im Ganzen kein befriedigendes Resultat, da das Oxyd stets Kieselerde mitreisst.

Selbst durch wiederholtes Auskochen mit frischer Kalilauge oder nochmaliges Lösen in Salzsäure und Fällen und wiederholtes Auskochen mit Kalilauge, gelang die Abscheidung der Kieselerde nicht vollkommen, obwohl nunmehr einzelne Resultate der Wahrheit nahe kamen. Auch hier hinterliess das Oxyd beim Auflösen in Salzsäure etwas Kieselerde in Flocken.

Maassanalytisch bestimmt man den Kupfergehalt am besten nach der Methode von van de Haen. Ich stellte das unterschwefligsaure Natron auf chemisch reinen Kupfervitriol bei Zusatz von Jodkalium. Es wurde darauf hingewirkt, bei der Stellung der Flüssigkeiten ähnliche Verhältnisse beizubehalten wie bei der Analyse und wurde selbst zu diesem Behufe eine entsprechende Menge Kieselfluornatrium-Lösung zugefügt.

In dieser Art ergaben z. B.

0,274 Grm. Salz 0,053882 Grm. Kupfer = 19,665 p.C.
0,300 Grm. Salz 0,0592 Grm. Kupfer = 19,73 p.C.
} Theorie 19,655 p.C.

Bestimmung des Fluorkiesels. Wird eine Auflösung von Kieselfluorkupfer mit einer hinreichenden Menge von essigsalpetersaurem Kali oder Chlorkaliumlösung versetzt, so entsteht Kieselfluorkalium und das entsprechende Kupfersalz. Setzt man hierauf das gleiche bis doppelte Volum starken Weingeist hinzu, so scheidet sich das Kieselfluorkalium vollständig ab und kann nach dem Aussüssen mit Weingeist mittelst Normallauge (bei kleinen Mengen am besten mittelst titrirten Kalkwassers) bestimmt werden, während das neuentstandene Kupfersalz in Weingeist gelöst bleibt. Aus der Anzahl der verbrauchten C.C. Normallauge kann man zunächst die Menge des Fluorkiesels ($SiFl_2$) als des wirksamen Bestandtheils berechnen, mittelst des Factors 0,026, wie sich aus der Betrachtung der stattfindenden chemischen Processe ergiebt.

Da $SiFl_2 = 52$, so folgt nämlich hieraus 1 C.C. Normalalkali $= \frac{52}{2000} = 0{,}026$.

So forderten z. B.

Krystallisirtes Kieselfluorkupfer	C.C. Normalnatron	Entsprechend Fluorkiesel ($SiFl_2$)	Oder in Procenten	Theorie
0,3 Grm.	3,734	0,097024	32,34	32,26 p.C.
0,286 „	3,553	0,092478	32,34	
0,5285 „	6,553	0,170352	32,23	

Da nun zu Folge dieser und anderer Versuche das wirksame Kieselfluorid und das Kupfer (Cu = 31,68) zu einander in dem Verhältnisse stehen, wie die Formel und die angenommenen Atomgewichte verlangen, so kann man (der Einfachheit wegen die Formel $(CuFl,SiFl_2) + 6\,^1/_2HO$ angenommen) den Kupfergehalt finden mittelst des Factors 0,01584; das wasserfreie Kieselfluorkupfer mittelst der Zahl 0,05134; endlich mittelst des Factors 0,08059 die ganze Verbindung berechnen.

Diese Methode ist nicht allein rasch ausführbar und bequem, sondern sie liefert sehr genaue Resultate. Von derselben machte ich Gebrauch, um die Löslichkeit des Kieselfluorknpfers in Wasser und Weingeist zu bestimmen.

Es wurden auch Versuche angestellt die Verbindung nach der Restmethode zu analysiren. Zu dem Zwecke wurden gewogene Mengen gelöst, mit titrirter überschüssiger Normallauge anhaltend gekocht, das ausgeschiedene Oxyd gut ausgesüsst und das Filtrat mit Normalsäure zurückgemessen. Wäre die Zersetzung vollständig, so sollten die verbrauchten C.C. mit der Zahl 0,053727 multiplicirt, die Menge des analysirten Salzes ergeben, nach der Gleichung:

$$CuFl,SiFl_2 + 3KO = 3KFl + CuO + SiO_2.$$

Weil $CuFl,SiFl_2 + 6\,^1/_2HO = 116{,}18$, so folgt $\frac{116{,}18}{3000} = 0{,}053727$ per C.C.

Allein angestellte Versuche gaben bedeutend höhere Resultate, z. B.

Genommen 0,255 Grm.	Erhalten 0,2871
0,234 „	0,2541
0,200 „	0,2204

Man muss hieraus schliessen, dass das Oxyd Kali (daneben auch Kieselerde, ob Fluor ward nicht untersucht) in merklicher Menge zurückhielt.

Diess Verfahren ist demnach nicht anwendbar, so einfach es auch wäre.

Bestimmung des Wassers. Obgleich sich schon aus dem Vorhergehenden ergiebt, dass der Wassergehalt mit der Theorie übereinstimmen müsse, so war es doch wünschenswerth, denselben auf eine einfache Art, die unabhängig ist von den vorhergehenden Bestimmungen, bestimmen zu können.

Zu dem Behufe machte ich von dem Verfahren Gebrauch, welches auf der Anwendung von Magnesia beruht und sich dies. Journ. **101**, 157 unter dem Titel: „Bestimmung des Wassergehalts krystallisirter Kieselfluorverbindungen," beschrieben findet.

Auf diese Art ergaben:

0,247 Grm. krystallisirtes Salz 36,0 p.C. Wasser.
0,479 Grm. krystallisirtes Salz 35,80 p.C. Wasser.
0,460 Grm. krystallisirtes Salz 35,87 p.C. Wasser.
0,6405 Grm. krystallisirtes Salz 35,91 p.C. Wasser.

} Theorie 36,29 p.C.

Wie man sieht, stimmt der in dieser Art ermittelte Wassergehalt mit der Theorie befriedigend überein.

Anwendungen des Kieselfluorkupfers.

Die Leichtigkeit, mit welcher eine selbst sehr schwache Kieselflusssäure dem oxydirten Kupfer eine blanke Oberfläche ertheilt, würde die Kieselflusssäure zum Putzen dieses Metalls sehr empfehlenswerth machen, wenn sie nur billiger wäre.

Eine Auflösung von Kieselfluorkupfer ist in den meisten Fällen zur Ausfällung der Alkalien als Kieselfluormetalle eben so gut geeignet, wie die Kieselflusssäure. Die Lösung des Kieselfluorkupfers greift, auch wenn sie sehr concentrirt ist, Glas nicht an, nur beim Eintrocknen derselben wird das Glas angegriffen. Diese Bequemlichkeit, eine concentrirte Lösung unverändert aufbewahren zu können, macht sie in vielen Fällen sehr verwendbar, und wurde sie bereits vor Jahren von Arendt und Knop zu demselben Zwecke empfohlen.

Bei Gegenwart von Schwefelsäure ist sie jedoch minder anwendbar, weil sich bei Weingeistzusatz, namentlich bei grösserem Gehalte an Alkohol, Kupfervitriol ausscheidet.

Die Löslichkeit des Kieselfluorkupfers in schwächerem Weingeiste macht es möglich, die Alkalien, Kali, Natron, Rubidion (Caesion?) und Baryt von dem Kupferoxyde mittelst Kieselflusssäure genau zu scheiden.

Hierbei ist nur Folgendes zu beachten. Um bei Gegenwart von Schwefelsäure die lästige Abscheidung von Kupfervitriol zu verhindern, füge man eine entsprechende Menge von Salzsäure zu, wodurch in Weingeist lösliches Chlorkupfer entsteht. Bei diesem Zusatze muss man jedoch nachher das 2—3fache Volum Weingeist zufügen, namentlich wenn Natronsalze zugegen sind, und den Niederschlag sich gut absetzen lassen.

Sollte ferner der Umstand eintreten, dass das Filter durch Kupfersalz blau gefärbt bleibt, so benetze man das Filter mit starkem Weingeist, welchem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt werden und süsse hernach gut aus.

Soll auch das Kupfer gleichzeitig bestimmt werden, so ist es am besten, man theilt die Probe in 2 Theile, bestimmt in einer gesondert das Kupfer, in der anderen das Alkali.

Probe-Analysen mit Kali- und Natron-Salzen lieferten mir recht befriedigende Resultate.

Prag, den 4. August 1867.

III.

Ueber Aescigenin und einige damit verwandte Stoffe, Caïncin und Chinovin.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(A. d. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Bd. 55. 1867.)

Die Bildung des Argyraescin findet nicht in jedem Jahre in den Samen der Rosskastanie statt. Bisweilen wird statt dessen eine damit homologe Substanz erzeugt, die um C_2H_2

in der Reihe niedriger steht und in allen Eigenschaften die täuschendste Aehnlichkeit mit dem Argyraescin zeigt. Wird dieser Körper zuerst mit Alkali, dann mit Salzsäuregas in alkoholischer Lösung behandelt, so liefert er statt des Aescigenin als letztes Spaltungsproduct den zweiatomigen Alkohol $C_{22}H_{18}O_4$.

I. 0,2329 bei 115° C. getrocknet gaben 0,6175 Kohlensäure und 0,2113 Wasser.

II. 0,2169 bei 117° C. getrocknet gaben 0,5742 Kohlensäure und 0,1986 Wasser.

		Ber.	I.	II.
C_{22}	132	72,53	72,31	72,19
H_{18}	18	9,89	10,08	10,17
O_4	32	17,58	17,61	17,64
	182	100,00	100,00	100,00

Wahrscheinlich kommt dieser Körper, den ich in den Samen vom Jahre 1861 fand, oft neben Argyraescin vor und dürfte dann von diesem nur schwierig zu trennen sein.

Ich habe mit Chinovin, Caïncin und Saponin eine Reihe von Versuchen begonnen, von denen ich mir hier einige mitzutheilen erlaube.

Das Chinovin wird durch Säuren nur schwierig angegriffen, wenn diese mit Wasser verdünnt darauf in der Wärme einwirken. Hlasiwetz hat durch Salzsäure das Chinovin in alkoholischer Lösung in einen dem Mannitan ähnlichen Körper und Chinovasäure zerlegt. Mit ausserordentlicher Leichtigkeit ohne Anwendung einer erhöhten Temperatur wird die Spaltung durch Natriumamalgam bewerkstelligt.

Bringt man Chinovin in ein Gefäss, übergiesst es mit sehr wasserhaltigem Weingeist und wirft Stücke von Natriumamalgam hinein, so färbt sich die Flüssigkeit bald schwach bräunlich gelb, das Chinovin löst sich auf und es schwimmen einige graue Flocken einer wachsartigen Substanz in der Flüssigkeit. Giesst man nach zwölf Stunden die Flüssigkeit vom Quecksilber und Natriumamalgam ab, filtrirt sie und dampft sie auf dem Wasserbade ein, so erstarrt sie beim Erkalten zu einer Masse von kleinen Krystallen. Bringt man diese auf eine Platte von unglasirtem Porcellan, so wird die bräunliche

Mutterlauge vollständig aufgesogen und es bleibt ein blendend weisses, krystallinisches Natronsalz zurück.

0,2969 dieses Salzes gaben 0,0517 schwefelsaures Natron entsprechend 0,02257 Natron.

Die weingeistige Lösung des Salzes mit Salzsäure zersetzt, giebt reine Chinovasäure, welche bei der Analyse folgende Zahlen gab:

0,1823 bei 100° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, gaben 0,4928 Kohlensäure und 0,1633 Wasser.

	Ber.	Gef.
C_{48}	73,84	73,72
H_{38}	9,74	9,95
O_8	16,42	16,33
	100,00	100,00

	Ber.	Gef.
C_{48} H_{37} O_7	92,48	92,40
NaO	7,52	7,60
	100,00	100,00

Bis jetzt waren nur Salze von der Zusammensetzung $C_{48}H_{36}M_2O_8$ dargestellt worden. Das Natronsalz ist das einzige, bis jetzt dargestellte Salz, welches der Formel $C_{48}H_{37}MO_8$ entspricht.

Weitere Versuche über Chinovasäure werde ich demnächst beschreiben.

Ganz anders verläuft der Process, wenn Natriumamalgam auf Caïncasäure oder Caïncin einwirkt.

Im Jahre 1850 habe ich in Gemeinschaft mit Hlasiwetz der k. Akademie eine Abhandlung über die Caïncasäure oder das Caïncin vorzulegen die Ehre gehabt. Ich habe später diese Versuche mit Herrn Kawalier (1856) fortgesetzt und in den Jahren 1861 und 1862 dieselbe Substanz nochmals in Arbeit genommen; die Resultate dieser Arbeit wurden in der Sitzung vom 3. Januar 1862 der math.-naturw. Klasse der k. Akademie vorgelegt. Die in diesen verschiedenen Abhandlungen gegebenen Daten über Caïncin zusammengehalten mit den Resultaten der Versuche, die ich eben mitzutheilen im Begriffe bin, lassen nicht nur die Aufstellung einer einfacheren

Formel für das Caïncin zu, sondern zeigen auch den Zusammenhang dieser Substanz mit dem Aescigenin der Rosskastanien und erlauben einen Schluss auf die Bildung dieser Substanz in der Chiococca.

Die Formel, welche ich hier (anstatt der früher aufgestellten = $C_{120}H_{91}O_{53}$) für die Caïncasäure oder das Caïncin gebe, ist: $C_{80}H_{64}O_{36}$ für die nahe bei 100° C. im Vacuo getrocknete Substanz. In diesem Zustande der Trockenheit wurde sie von Herrn Kawalier analysirt.

		Ber.	Gef.
C_{80}	480	57,69	57,41
H_{64}	64	7,69	7,86
O_{36}	288	34,62	34,73
	832	100,00	100,00

Bei lange fortgesetztem Trocknen verliert das Caïncin noch etwas Wasser, so dass seine Zusammensetzung dann der Formel $C_{80}H_{64}O_{36} + C_{80}H_{62}O_{34}$ entspricht. Mit dieser Formel stimmen die Analysen von Hlasiwetz und mir.

	Ber.	I.	II.	III.	IV.	V.
C	58,32	58,40	58,08	58,34	58,18	58,13
H	7,66	7,60	7,77	7,93	7,87	7,72
O	34,02	34,00	34,15	33,73	33,95	34,15
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Durch Salzsäure in alkoholischer Lösung wird bei höherer Temperatur das Caïncin zerlegt in Zucker und Caïncetin, für welches ich die Formel $C_{60}H_{46}O_8$ aufgestellt habe. Die Zusammensetzung des Caïncetin wird durch die Formel $C_{44}H_{34}O_6$ ausgedrückt.

		Ber.	Gef.
C_{44}	264	76,30	76,35
H_{34}	34	9,83	9,82
O_6	48	13,87	13,83
	346	100,00	100,00

Die Spaltung geht nach dem Schema vor sich $C_{80}H_{64}O_{36} + 6HO = C_{44}H_{34}O_6 + 3(C_{12}H_{12}O_{12})$.

Die Menge des dabei entstehenden Caïncetin berechnet sich zu 41,59 p.C. Ich habe mit Kawalier 40,09 p.C. Caïncetin erhalten.

Die Verbindungen des Caïncetin mit Kali und Baryt,

denen die Formeln $C_{60}H_{46}O_8,KO$ und $C_{60}H_{47}O_9,BaO$ beigelegt wurden, sind Gemische, deren Zusammensetzung auf die Formel des Caïncetin = $C_{44}H_{34}O_6$ berechnet, sich folgendermaassen herausstellt.

	Ber.	I.	II.
C_{176}	69,23	69,33	69,58
H_{136}	8,92	8,91	9,08
O_{24}	12,59	12,67	12,42
3KO	9,26	9,09	8,92
	100,00	100,00	100,00

$$C_{176}H_{136}O_{24} = 4(C_{44}H_{34}O_6).$$

	Ber.	Gef.
C_{176}	64,36	64,59
H_{139}	8,47	8,51
O_{27}	13,16	13,38
3BaO	14,01	13,52
	100,00	100,00

$$C_{176}H_{139}O_{27},3BaO = 4(C_{44}H_{34}O_6) + 3(BaHO_2).$$

Eigentliche Salze von dem Caïncetin zu erhalten, ist wohl keine Aussicht vorhanden nach der Natur dieses Körpers, die sogleich besprochen werden soll.

Das Caïncetin zerfällt beim Schmelzen mit Kalihydrat in buttersaures Kali und Caïncigenin, nach folgendem Schema

$$\underbrace{C_{44}H_{34}O_6}_{\text{Caïncetin}} + 6HO = \underbrace{2(C_8H_8O_4)}_{\text{Buttersäure}} + \underbrace{C_{28}H_{24}O_4}_{\text{Caïncigenin}}.$$

Das Barytsalz der Buttersäure gab 49,26 p.C. Baryt. (Berechnet 49,21 p.C.) Das in wässeriger Kalilösung unlösliche Product, eine Kaliverbindung des Caïncigenin, gab nach Entfernung des Kali mit Salzsäure, Waschen mit Wasser und Trocknen folgende Zusammensetzung: 0,183 gaben 0,5046 Kohlensäure und 0,1779 Wasser. Die Substanz war bei 130° C. im Kohlensäurestrom getrocknet worden.

		Ber.	Gef.
C_{28}	168	75,00	75,18
H_{24}	24	10,71	10,80
O_4	32	14,29	14,02
	224	100,00	100,00

Das Caïncigenin ist dem Aescigenin in seinen Eigenschaften und Verhalten gegen Lösungsmittel täuschend ähn-

lich, es giebt beim Erhitzen einen ähnlichen weihrauchartigen Geruch. Caïncigenin und Aescigenin sind homolog. Wir kennen somit drei Glieder dieser Reihe.

$C_{22}H_{18}O_4$ = bisweilen in den Samen der Rosskastanien enthalten.

$C_{24}H_{20}O_4$ = Aescigenin.

$C_{26}H_{24}O_4$ = Caïncigenin.

Das Caïncetin kann nicht als normales buttersaures Caïncigenin angesehen werden, dazu fehlen H_2O_2 in seiner Zusammensetzung. Die sogleich zu beschreibenden Versuche beweisen, dass unter geeigneten Verhältnissen aus der Zusammensetzung des Caïncin ein Aequivalent Buttersäure abgetrennt werden kann, während kein zweites Aequivalent dieser Säure gebildet wird.

Caïncin wurde in Wasser, dem etwas Weingeist zugesetzt war, geworfen und Natriumamalgam zugefügt. Die Lösung der Säure ging schnell vor sich, die Flüssigkeit war bräunlich gefärbt. Nach 24 Stunden wurde die Lösung abgegossen, von einigen grauen Flocken abfiltrirt und mit Schwefelsäure versetzt, die mit sehr viel Wasser verdünnt war. Es entstand ein krystallinischer Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und zwischen Leinwand und Löschpapier gepresst wurde. Es blieb eine blendend weisse, seidenglänzende Masse zurück, die bei der Analyse folgende Zusammensetzung zeigte.

I. 0,1926 bei 100° C. im Kohlensäurestrom getrocknet gaben 0,4168 Kohlensäure und 0,1397 Wasser.

II. 0,2225 bei 130° C. im Kohlensäurestrom getrocknet gaben 0,4832 Kohlensäure und 0,162 Wasser.

		Ber.	I.	II.
C_{72}	432	59,18	59,02	59,23
H_{58}	58	7,95	8,06	8,09
O_{30}	240	32,87	32,92	32,68
	730	100,00	100,00	100,00

$$\underbrace{C_{80}H_{64}O_{36}}_{\text{Caïncin}} + H_4 = C_{80}H_{68}O_{36} = H_2O_2 + C_8H_8O_4 + C_{72}H_{58}O_{30}.$$

Durch Lösen dieser Substanz in Alkohol, Versetzen mit rauchender Salzsäure und sechsstündiges Erhitzen im Wasser-

bade unter zeitweiligem Ersatze des verdampfenden Alkohols, wurde der Inhalt des Gefässes zu einer durchsichtigen, glasartigen Gallerte von bräunlicher Farbe. In das Gefäss wurde Wasser gebracht, die Gallerte durch Schütteln darin vertheilt und auf ein Filter gebracht. Es floss eine hellweingelbe Flüssigkeit ab, auf dem Filter blieb eine gelatinöse, braune Substanz. Sie löste sich, als sie nass vom Filter genommen, mit wenig Alkohol und wenig concentrirter Kalilauge vermischt wurde. Dieser braunen Lösung wurde viel Wasser zugesetzt und in einer dem Siedepunkt nahen Temperatur der Weingeist verjagt. Aus der braunen, alkalischen Flüssigkeit setzte sich eine weisse Substanz ab, die auf einem Filter gesammelt, mit Kalilösung gewaschen und noch nass vom Filter genommen und in verdünnte Salzsäure eingetragen wurde. Während das Kali durch die Salzsäure ausgezogen wurde, schied sich die organische Substanz in weissen, käsigen Flocken aus. Sie wurden auf einem Filter mit Wasser gewaschen, noch feucht vom Filter in ein Gefäss gebracht und mit Aether geschüttelt, worin sich unter Abscheidung einiger bräunlicher Flocken alles löste. Die farblose Lösung wurde im Wasserbade der Destillation unterworfen. Es bleibt ein rein weisser Rückstand, der sich in Alkohol viel weniger löst, als in Aether. Durch Behandeln mit einer unzureichenden Menge Alkohol wurde ein Theil der Substanz gelöst, während ein anderer Theil ungelöst blieb. Durch Abfiltriren der Lösung und Verdunsten im Wasserbade wurde der gelöste Theil gewonnen. Beide Theile wurden analysirt.

I. 0,1976 von dem ungelösten Antheil gaben bei 120° C. im Kohlensäurestrom getrocknet 0,568 Kohlensäure und 0,181 Wasser.

II. 0,1899 von dem gelösten Antheil gaben bei 120° C. getrocknet 0,5455 Kohlensäure und 0,1794 Wasser.

		Ber.	I.	II.
C_{36}	216	78,26	78,39	78,34
H_{28}	28	10,15	10,18	10,49
O_4	32	11,59	11,43	11,17
	276	100,00	100,00	100,00

$$C_{72}H_{58}O_{30} + 6HO = C_{36}H_{28}O_4 + C_{12}H_{12}O_{12} + 2(C_{12}H_{12}O_{10}).$$

Die Substanz $C_{36}H_{28}O_4$ unterscheidet sich von dem Caïncetin $= C_{44}H_{34}O_6$ durch ein Aequivalent des Buttersäureradicals, das Letzteres an der Stelle von einem Aequivalent Wasserstoff enthält.

$$C_8H_8O_4 + C_{36}H_{28}O_4 - 2HO = C_{44}H_{34}O_6.$$

Das nascirende Alkali hat aus dem Caïncetin ein Aequivalent Butyryl herausgenommen und ein Aequivalent Wasserstoff ist dafür eingetreten. Aus dem Caïncetin wird somit unter diesen Verhältnissen kein wasserstoffreicherer oder sauerstoffärmerer Körper gebildet. Wie der Vergleich der Zusammensetzung des Caïncin und des durch Natriumamalgam daraus gebildeten Products zeigt, hat eine Entziehung von Sauerstoff durch den nascirenden Wasserstoff stattgefunden. Dieser Sauerstoff muss also dem Kohlehydrat entzogen worden sein, mit dem das Caïncetin in dem Caïncin verbunden ist. Die Untersuchung dieses Products werde ich später nachtragen, es muss dem Mannitan gleich zusammengesetzt sein. Es sind in dem Caïncin offenbar zwei verschiedene Kohlehydrate an das Caïncetin gebunden, wovon das Eine durch den nascirenden Wasserstoff angegriffen wird, das Andere nicht.

Was die Producte unvollkommener Spaltung anbelangt, die früher beschrieben wurden, so lassen sie sich als Gemische von Caïncetin mit der Verbindung von Caïncetin mit einem Aequivalent Zucker ansehen. Sie entsprechen der Formel $C_{100}H_{78}O_{22} = C_{44}H_{34}O_6 + C_{56}H_{44}O_{16}$. Es ist aber $C_{56}H_{44}O_{16} + 2HO = C_{44}H_{34}O_6 + C_{12}H_{12}O_{12}$.

		Ber.	Gef.
C_{100}	600	70,26	70,18
H_{78}	78	9,13	8,95
O_{22}	176	20,61	20,87
	854	100,00	100,00

Was die Entstehung des Caïncin in der Chiococca anbelangt, so erinnere ich daran, dass wie ich und Hlasiwetz gefunden haben, das Caïncin neben Kaffeegerbsäure in der Pflanze vorkommt. Die Kaffeegerbsäure ist nach Hlasiwetz die Verbindung der Kaffeesäure $= C_{18}H_8O_8$ mit einer Zuckerart die dem Mannitan gleich zusammengesetzt ist. Wie in

der Rosskastanie aus $C_{18}H_6O_8$ (Aesculetin) das Aescigenin $C_{24}H_{20}O_4$ entsteht, so muss auch die Kaffeesäure $C_{18}H_8O_8$ als das Material zur Bildung des Caïncigenin $C_{28}H_{24}O_4$ bestimmt werden.

Ich hoffe bald auch über das Saponin Näheres mittheilen zu können.

IV.

Ueber Neurin und Sinkalin.

Von

Prof. A. Claus und Dr. C. Keesé.

Das Sinkalin, das von von Babo und Hirschbrunn*) als ein Zersetzungsproduct des Sinapins entdeckt worden ist, stimmt seiner chemischen Zusammensetzung nach mit dem Neurin, dessen Identität mit dem Cholin von Dybkowski**) nachgewiesen wurde und über dessen Constitution die interessanten Untersuchungen Baeyer's***) neuerdings Aufschluss gegeben haben, ziemlich nahe überein. Auf Veranlassung von Babo's haben wir vorläufige Versuche angestellt, um die Beziehungen dieser beiden Basen zu einander näher zu studiren.

Bei der Darstellung des Neurins haben wir zunächst gefunden, dass die von Dybkowski a. a. O. beschriebene Methode keine besonders günstigen Resultate liefert: einmal weil die Trennung des ätherischen Auszugs von der zerkleinerten, mit Wasser angerührten Hirnmasse nur sehr langsam und unvollständig erfolgt, dann aber namentlich, weil bei längerer Berührung der Gehirnsubstanz mit Wasser und Aether eine Verminderung in der Ausbeute an Neurin bewirkt wird. Wir haben es bei weitem vortheilhafter gefunden, ein Gemisch von etwa gleichen Volumina Alkohol und Aether zur Extraction anzuwenden, wobei es möglich ist, schon nach einigen Stunden die klare Lösung von der coagulirten Masse

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **84**, 10.

) Dies. Journ. **100, 151.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. **142**, 322.

abzuheben. Diesen alkoholisch-ätherischen Auszug versetzen wir direct mit concentrirter Barytlösung und führen die Destillation des Aethers resp. des Alkohols vierundzwanzig Stunden im Wasserbade fort. Nach dieser Methode konnten wir aus 8 Kalbsgehirnen eine grössere Ausbeute an Neurin erhalten, als auf dem Weg, den Dybkowski angiebt, aus 18 derselben erzielt wurde. Die überschüssigen Baryt enthaltende, wässerige Lösung wird mit Kohlensäure gefällt, vom kohlensauren Baryt abfiltrirt und zur Syrupsconsistenz abgedampft, die eingeengte Masse mit absolutem Alkohol erschöpft. Es gelingt dieses ziemlich leicht und vollständig, ohne dass ein Zusammenballen oder Klumpigwerden, wie es Dybkowski beschreibt, in diesem Falle zu fürchten wäre. Den alkoholischen Auszug, der also das Neurin enthält, versetzt man nach dem Ansäuren mit Salzsäure am besten mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid, wodurch ein reichlicher, gelber Niederschlag*) in käsigen Klumpen ausgeschieden wird. Dieser wird von heissem Wasser fast ganz aufgenommen, und beim langsamen Verdunsten des letztern erhält man eine mehr oder weniger deutlich krystallinische Masse, die wesentlich aus drei verschiedenen Substanzen zu bestehen scheint. Bei weitem die beträchtlichste Menge macht jedoch das Platindoppelsalz des Neurins aus, das auch von den beiden andern Verbindungen, von denen die eine in kaltem Wasser sehr leicht, die andere fast gar nicht löslich ist, im Ganzen leicht durch fractionirtes Auflösen getrennt werden kann. Die in kaltem Wasser fast unlösliche Verbindung besteht aus deutlichen Oktaëdern, löst sich beim anhaltenden Kochen mit vielem Wasser nach und nach auf und scheidet sich beim Erkalten wieder in derselben Krystallform aus. Wir halten sie für Kalium- oder Ammonium-Platinchlorid, können dieses jedoch nicht mit Bestimmtheit behaupten, da es bei der geringen Menge des Materials nicht

*) Dybkowski giebt an, dass durch Zusatz von Aether dieser Niederschlag noch bedeutend vermehrt werden könne; das ist richtig, aber die durch Aether bewirkte Ausscheidung enthält nichts oder nur sehr wenig der Neurinverbindung, so dass man besser thut, den Zusatz von Aether zu unterlassen.

gelang, sie ganz rein zu erhalten, so dass beim Verbrennen auf Platinblech stets Verkohlung wahrzunehmen war, wahrscheinlich von anhängender organischer Substanz herrührend.

Das Neurinplatinchlorid ist in kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich, wird aber von warmem Wasser schnell gelöst und kann je nach Umständen aus dieser Lösung in sehr verschiedenen Formen erhalten werden. Lässt man eine heiss gesättigte Lösung erkalten, so scheiden sich zuerst kleine Nädelchen ab, nach einiger Zeit beim Verdunsten über Schwefelsäure folgen dann dickere säulenförmige Krystalle und zuletzt beim Eintrocknen erhält man eine Masse ganz in einander geschobener Krystalle, die, wie schon Liebreich bemerkt hat, den Formen des salpetersauren Harnstoffs ausserordentlich ähnlich erscheinen. Als besonders charakteristisch ist zu erwähnen, dass wenn man der wässerigen Lösung eine geringe Menge freien Platinchlorids zusetzt, die Krystallform eine andere wird, nämlich rhombische Prismen entstehen. Dieser Umstand scheint um so wichtiger zu sein, als nach den Angaben von Babo's und Hirschbrunn's die letztere Krystallform für das Platindoppelsalz des Sinkalins charakteristisch ist. In der That stellte uns Prof. von Babo von ihm bei der erwähnten Untersuchung des Sinapins dargestelltes Sinkalinplatinchlorid für eine Vergleichung zur Verfügung das in prachtvoll ausgebildeten rhombischen Tafeln krystallisirt war, und nach seiner Mittheilung hatten sich stets so deutlich ausgeprägte Krystalle abgeschieden, so oft auch die kleinsten Mengen der Lösung dieses Platinsalzes eintrockneten. Beim Umkrystallisiren aus Wasser gelang es uns aber nicht wieder, diese Formen von Neuem zu erhalten, sondern in ganz der nämlichen Form, wie oben für die Neurinverbindung angegeben ist, fand die Ausscheidung statt. Die Untersuchung des Sinkalins von von Babo und Hirschbrunn ist zur Winterszeit gemacht worden, und es ist immerhin denkbar, dass die verschiedene Form durch die verschiedene Temperatur bedingt ist; aber eben so gut denkbar ist es auch, dass sich das Sinkalinplatinchlorid während der langen Zeit der Aufbewahrung verändert haben könnte. Die Krystalle des Neurinplatinchlorids, wie sie bei Gegenwart von über-

schüssigem Platinchlorid erhalten werden können, stimmen mit denen des Sinkalinsalzes, die wir von von Babo erhalten hatten, vollkommen überein. Winkelmessungen, die wir, wenn auch nicht mit Anwendung der feinsten Mittel vornahmen, liessen an beiden Arten der rhombischen Täfelchen ganz regelmässig die Abwechslung von Winkeln von 118° und 122° erkennen.

Die Goldchloriddoppelsalze beider Basen, die neben einander dargestellt und mit einander verglichen wurden, erscheinen vollkommen identisch; sie krystallisiren beide aus heissem Wasser beim Erkalten in prachtvollen gelben Nadeln, zwischen denen sich später beim langsamen Verdunsten der Lösung breitere, in die Form von Blättchen übergehende Krystalle ansetzen.

Beim Erhitzen der verschiedenen Salze beider Basen treten ebenfalls vollständig die nämlichen Erscheinungen auf, namentlich der sich entwickelnde bekannte Geruch nach Trimethylamin ist charakteristisch.

Nach alle diesem muss es mehr als wahrscheinlich erscheinen, dass auch mit dem Sinkalin das Neurin und das Cholin identisch sind. Man ist im hiesigen Laboratorium eben damit beschäftigt, grössere Mengen von Sinkalin darzustellen, um in ähnlicher Weise, wie es Baeyer für das Neurin gelehrt hat, auch für diese Base die chemischen Zersetzungen näher zu studiren.

Universitätslaboratorium, Freiburg i/B., Juli 1867.

V.

Einwirkung des Chlors auf Sulfobenzid.

Tetra- und Penta-Chlorbenzol.

Als R. Otto und H. Ostrop Chlor auf Sulfobenzid einwirken liesen, konnten sie keine der von Gericke beschriebenen Verbindungen (dies. Journ. **70**, 424) erhalten, vielmehr war die Zersetzung je nach Temperatur und Licht eine verschiedene (Ann. d. Chem. u. Pharm. **141**, 93).

Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt in zerstreutem Licht weder trocknes noch feuchtes Chlor auf Sulfobenzid, aber nahe beim Schmelzpunkt (120—130° C.) wird trocknes Chlor absorbirt und es destillirt ein gelbes Oel über, welches durch Destillation in zwei Producte zerlegt werden kann: das bei 134—136° übergehende Monochlorbenzol, C_6H_5Cl und das bei 230—250° übergehende Sulfobenzolchlorür, welches sofort mit weingeistigem Kali zersetzt und dadurch in sulfobenzolsaures Kali verwandelt wurde $C_6H_5KSO_3$. Darnach zerfiel also das Sulfobenzid durch Chlor so: $(C_6H_5)_2SO_2 + 2Cl = C_6H_5Cl + C_6H_5ClSO_2$.

Wurde Sulfobenzid in directem Sonnenlicht bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlor behandelt, so zerfloss es allmählich zu einer gelblichen dicken Flüssigkeit und zugleich setzten sich im Hals und Bauch der Retorte viel wasserhelle Krystalle ab. Die ölige Flüssigkeit, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Benzol löslich war, setzte allmählich noch mehr von den Krystallen ab. Sie war ein Gemenge verschiedener Substitutionsproducte des Benzols, fast der ganze Schwefel- und Sauerstoffgehalt war unter der Gestalt von Chlorsulfuryl ausgetreten, was auch directe Versuche lehrten, und so konnte eine Analyse des Oels zu keiner bestimmten Formel führen.

Die Krystalle hatten die Zusammensetzung $C_6H_5Cl_7$, lösten sich nicht in Wasser, fast nicht in Aether, dagegen in viel heissem Alkohol und schossen daraus in harten glasglänzenden quadratischen Prismen an. Sie schmelzen bei 255—257° C., sublimiren unzersetzt und riechen wie Terpenthin.

Wird das oben erwähnte Oel mit weingeistigem Kali behandelt, so scheidet sich unter starker Erhitzung ein Niederschlag aus, der neben Chlorkalium Pentachlorbenzol enthält. Das Filtrat davon giebt bei Zusatz von Wasser ein Oel, welches gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und fractionirt bei 120° C. zu sieden beginnt. Bis 140° geht ungefähr $^1/_3$ über, zwischen 250—260° die grösste Menge und in der Retorte bleibt ein brauner krystallinisch erstarrender Rückstand.

Das zwischen 250—260° Uebergehende erstarrt in der

Vorlage zu einem weissen Krystallbrei, welcher mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, mehrere Linien lange Prismen von *Tetrachlorbenzol*, $C_6H_2Cl_4$, liefert. Sie schmelzen bei 33° C., lösen sich in Alkohol, Aether und Benzol, nicht in Wasser und riechen wie Blüthen der *Rosa canina*.

Das *Pentachlorbenzol* entzieht man dem Chlorkalium durch heissen absoluten Alkohol. Es kann auch noch aus dem braunen Retortenrückstand gewonnen werden. Die langen feinen Nadeln, welche aus der heissen alkoholischen Lösung sich aussondern, sind geruchlos, seideglänzend, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, schmelzen bei etwa 215—220° und haben die Zusammensetzung C_6HCl_5. Aus der Mutterlauge derselben krystallisirte noch ziemlich viel einer Verbindung derselben Zusammensetzung, aber mit dem Schmelzpunkt 79—85° C.

In welcher Beziehung diese beiden Chlorsubstitute zu denen von Jungfleisch (dies. Journ. 98, 294) stehen, welcher für das Tetrachlorbenzol den Schmelzpunkt 139° und für das Pentachlorbenzol 69° angiebt, lassen die Vff. dahin gestellt.

VI.

Einige neue bis jetzt nicht gekannte Eigenschaften des reinen Naphthalins.

Von

Dr. H. Vohl in Cöln.

Mit einer Arbeit über das Naphthalin beschäftigt, welche die Darstellung und Reinigung desselben im Grossen bezweckte, erhielt ich bedeutende Mengen chemisch reines Naphthalin, wodurch ein gründliches Studium der Eigenschaften dieses interessanten Körpers ermöglicht wurde.

Das Naphthalin war durch Behandeln mit Säuren und Alkalien und 3 bis 4 Rectificationen gereinigt, durch die Elementaranalyse die Reinheit nachgewiesen worden.

Die gereinigte Substanz wurde in *Stangenform wie der Schwefel* gebracht, wovon eine jede circa $^3/_4$ Pfund wog. Es

ist diese Form die bequemste und handlichste für das Naphthalin im Handel.

Diese Naphthalinstangen sind *farblos alabasterartig.*

Die Zerklüftungen und Krystallvegetationen durchziehen die Stangen *spiralförmig.*

In der warmen Hand *zerspringen* dieselben häufig durch die ungleichartige Ausdehnung gerade wie der Schwefel.

Das spec. Gew. des reinen Naphthalins ist bei + 15° R. = 1,15173.

Wird eine solche Naphthalinstange mit Seide gerieben, so wird sie *stark negativ elektrisch.*

Der Schmelzpunkt liegt genau bei 79,25° C.; sein Siedepunkt zwischen 217 und 218° C.

Das geschmolzene Naphthalin *absorbirt eine grosse Menge atmosphärische Luft,* welche es beim Erkalten kurz vor dem Erstarren unter *Aufbrausen wieder* abgiebt. Ist die geschmolzene Naphthalinmasse etwas bedeutend, beträgt sie mehrere Pfunde, so ist die Gasentwicklung vor dem Erstarren so stark, dass die Masse ins Sieden zu gerathen scheint. Diese Eigenschaft des geschmolzenen Naphthalins ist die Ursache, dass die Naphthalinstangen häufig grosse Blasenräume enthalten und dass das spec. Gew. von vielen Beobachtern zu niedrig gefunden wurde (z. B. zu niedrig von Ure 1,048; Reichenbach giebt das spec. Gew. = 1,153 bei 18° C. demnach zu hoch an).

Das von dem geschmolzenen Naphthalin absorbirte Gas ergab sich sehr sauerstoffreich. Es enthielt fast 50 p.C. davon.

Geschmolzenes Naphthalin besitzt ein bedeutendes Lösungsvermögen. *Schwefel, Phosphor, Schwefelarsen, Schwefelzinn und Schwefelantimon* werden von siedendem Naphthalin mit Leichtigkeit gelöst und zum grössten Theil beim Erkalten wieder krystallinisch ausgeschieden.

Selbst *Indigo und Schwefelelayl* ($C_4H_4S_2$) werden gelöst und beim Erkalten krystallinisch erhalten.

Wird *Indigo* in siedendem Naphthalin gelöst und nach dem Erkalten die Masse mit Alkohol oder Canadol ausgezogen, so erhält man reinen Indigo in feinen *kupferrothen Nadeln* als Rückstand.

Jod wird ebenfalls gelöst und zum grössten Theil wieder unverändert beim Erkalten abgeschieden.

Bringt man *Quecksilberjodid* zu geschmolzenem Naphthalin, so löst sich dasselbe mit grosser Leichtigkeit und bildet eine goldgelbe Flüssigkeit, die beim Erkalten vor dem Erstarren *schöne diamantglänzende gelbe Schuppen und Nadeln* ausscheidet, welche nach kurzer Zeit sich in *rothes krystallinisches* Jodid verwandeln.

Noch leichter wird *Quecksilberchlorid* von siedendem Naphthalin gelöst und beim Erkalten in schönen *concentrisch gruppirten Nadeln* wieder ausgeschieden. *Cyanquecksilber* ist ein wenig löslich, ebenso *Jod-* und *Chlorblei.*

Glasige wie auch krystallinische *arsenige Säure* ist in siedendem Naphthalin ziemlich leicht löslich und scheidet sich vor dem Erstarren *in diamantglänzenden Oktaëdern* wieder ab.

Bernstein-, Benzoë- und wasserfreie Oxalsäure lösen sich in geschmolzenem Naphthalin mit grosser Leichtigkeit auf resp. verbinden sich mit demselben *zu schönen aus Alkohol krystallisirbaren Verbindungen.* Ebenso scheint *Palmitin* und wasserfreie Borsäure eine Verbindung mit Naphthalin einzugehen. Beide sind wenigstens in geschmolzenem Naphthalin löslich.

Selbstverständlich sind diese Angaben nur *vorläufige Notizen* und behalte ich mir das Weitere über diesen Gegenstand vor.

Reaction auf Naphthalin.

Von Demselben.

Wird Naphthalin mit dem ersten Hydrat der Salpetersäure zusammengebracht, die Mischung mit vielem Wasser verdünnt, der entstandene Niederschlag mit Wasser und schliesslich mit verdünntem Weingeist (1 Th. Weingeist von 90 p.C. mit 3 Th. Wasser) gewaschen und der bleibende Rückstand auf einem Uhrglase mit einigen Tropfen Kalilauge und Schwefelkalium (Schwefelleber) zusammengebracht und nun im Sand- oder Wasserbade zur Trockne verdampft, so er-

hält man, wenn man mit Weingeist den Rückstand übergiesst, eine prächtig *roth violette Tinctur*. Diese Reaction ist äusserst empfindlich.

VII.

Darstellung des Kupferhypersulfidammonium.

Von

Dr. H. Vohl in Cöln.

Diese interessante Verbindung wurde im Jahre 1863 von Dr. Herm. Peltzer aus Cöln entdeckt und in meinem Laboratorium untersucht. Er stellte es zuerst aus dem unterschwefligsauren Kupferoxyduloxyd-Natron-Ammoniak durch Behandeln mit mehrfach Schwefelammonium und nachher auch durch directes Mischen von ammoniakalischen Kupfersalzen mit mehrfach Schwefelammonium dar. (A. Gescher, stud. pharm., hat dieselben Körper im Universitätslaboratorium zu Halle dargestellt, siehe Märzheft der Ann. d. Chem. u. Pharm. 1867, in seiner Abhandlung jedoch die Peltzer'sche Arbeit nicht erwähnt.)

Man kann dieses schöne Salz sehr leicht darstellen, wenn man *Kupferchlorür* bei Luftabschluss in Salmiaklösung auflöst, die Lösung nun vorsichtig in nicht zu verdünntes mehrfach Schwefelammonium, welches mit einer Schicht gereinigten Petroleums bedeckt, unter Umrühren einfliessen lässt, bis der gebildete Niederschlag nicht mehr verschwindet.

Enthält das Kupferchlorür kein Chlorid, so entsteht kein schwarzer Niederschlag.

Nach ganz kurzer Zeit erfüllt sich die rothbraune Flüssigkeit mit den Krystallen dieses prächtigen fast zinnoberrothen Doppelsalzes.

Statt Kupferchlorür kann man auch eine farblose Mischung von Kupferchlorid mit unterschwefligsaurem Natron oder eine ammoniakalische Lösung von schwefligsaurem Kupferoxydul-Ammoniak anwenden.

Es ist unerlässlich, die Bildungsflüssigkeit mit einer schützenden Schicht von gereinigtem Petroleum zu versehen.

Sollte sich Schwefel ausscheiden, so giebt man nur einfach Schwefelammonium hinzu.

Das zur Bereitung benöthigte mehrfach Schwefelammonium kann durch Destillation von Natron- oder Kalischwefelleber mit der äquivalenten Menge Chlorammonium und Auffangen des Destillats in gut gekühlten, mit etwas Wasser gefüllten Vorlagen bereitet werden.

Cöln, im August 1867.

VIII.

Verfahren zur Darstellung von Jodwasserstoffsäure.

Von

Dr. Clemens Winkler.

Wenn man, um Jodwasserstoffsäure zu erhalten, Hydrothion auf in Wasser vertheiltes Jod einwirken lässt, so sind bekanntlich Verluste unvermeidlich, weil der sich dabei ausscheidende Schwefel einen Theil des Jods umhüllt und der Einwirkung des Gases unzugänglich macht. Andrerseits ist aber auch ein unverhältnissmässig grosser Aufwand an Schwefelwasserstoff erforderlich, welchen zu zersetzen, das sich nur langsam in der Flüssigkeit lösende Jod nicht Zeit findet und der somit unbenutzt entweichen muss.

Die Beseitigung dieser Mängel lässt sich auf folgende Weise erreichen:

Man löst zunächst das zur Ueberführung in Jodwasserstoffsäure bestimmte Jod in *frisch destillirtem*, säurefreien Schwefelkohlenstoff, welcher, unter tiefster Violettfärbung, ein ausserordentlich grosses Quantum davon aufzunehmen im Stande ist. Bestimmte Mengenverhältnisse einzuhalten, ist für diesen Fall nicht nothwendig, nur wurde es, aus später anzuführendem Grunde, für zweckmässig befunden, diese Jodlösung von mittlerer Concentration anzufertigen, also den Schwefelkohlenstoffzusatz nicht auf das äusserste Minimum zu beschränken.

Je nachdem man nun die Jodwasserstoffsäure von geringerem oder grösserem Gehalte darstellen will, fügt man

jetzt mehr oder weniger Wasser zur genannten Jodlösung. Diese giebt an jenes kein Jod ab und man erhält zwei scharf abgegrenzte Flüssigkeitsschichten: unten die undurchsichtige, ölige Jodlösung und darüber helles, farbloses Wasser.

Die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch diese Flüssigkeit nimmt man zweckmässig in einem hohen cylindrischen Gefässe vor, bis auf dessen Boden ein Gaszuführungsrohr reicht. Dieses taucht dann in den tiefer gelagerten Schwefelkohlenstoff, welcher das Jod gelöst enthält, ein und innerhalb dieser Schicht findet auch die Reaction statt. Da diese von Wärmeentwicklung begleitet ist, so wird, namentlich wenn man in grösserem Maassstabe arbeitet, äusserliche Abkühlung des Gefässes nothwendig.

In dem Maasse, als das Hydrothiongas zuströmt, bildet sich nun Jodwasserstoff, welcher von der überstehenden Wassersäule vollkommen absorbirt wird. Der dabei frei werdende Schwefel scheidet sich nicht in festem Zustande aus, sondern er *löst* sich im Schwefelkohlenstoff, vorausgesetzt, dass dieser in zulänglicher Menge vorhanden ist. Deshalb eben ist es, wie oben ausgesprochen wurde, vortheilhaft, denselben in mässigem Ueberschuss anzuwenden.

Allmählich wird die anfangs undurchsichtige, violette Jodlösung heller und zuletzt erscheint sie klar und von gelber Farbe. Sobald dieser Punkt eingetreten, ist die Umsetzung vollendet und man findet nun im Gefässe eine schwerere, ölige Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff und darüber die gebildete, wässrige Jodwasserstoffsäure. Die Trennung beider Flüssigkeiten kann entweder mittelst Heber oder durch ein Papierfilter geschehen, welches nur die Jodwasserstoffsäure, nicht aber die Schwefellösung durchlässt. Aus letzterer gewinnt man durch Destillation den Schwefelkohlenstoff zurück und behält den Schwefel im Rückstande; die Jodwasserstoffsäure erhitzt man in einer Retorte kurze Zeit hindurch zum Sieden, um sie vom anhaftenden Schwefelwasserstoff zu befreien und giebt das geringe dabei entstehende Destillat, welches schwach jodhaltig ist, einer späteren Bereitung bei.

Das ausgebrachte Product ist vollkommen rein und kann zur Darstellung sämmtlicher Jodverbindungen benutzt werden.

Bei Anwendung des in solcher Weise modificirten Verfahrens findet, auch bei raschem Gange, kein Verlust an Schwefelwasserstoff statt und ebensowenig kann sich, da Alles flüssig bleibt, ein Theil des Jods der Einwirkung des Gases entziehen.

Zur Darstellung von Bromwasserstoffsäure ist diese Methode minder gut anwendbar, weil man, auch bei behutsam geleiteter Gasentwicklung, nicht im Stande ist, die Bildung von Bromschwefel vollkommen zu umgehen.

IX.

Mineralogische Mittheilungen.

Von

Dr. K. Haushofer.

1) Ueber den Malakolith von Gefrees.

Dieses Mineral findet sich bei Gefrees, Hof und an anderen Orten des Fichtelgebirges in ziemlich umfangreichen Nestern den krystallinischen Schiefern und Diabasen jener Gegend eingelagert. Es bildet unrein gelblichweisse bis grünlichgraue, krystallinisch individualisirte Aggregate, welche sich durch ihre vollkommene Spaltbarkeit nach dem orthodiagonalen und klinodiagonalen Hauptschnitt und das Auftreten der schiefen Endfläche (*OP*) auszeichnen; letztere erscheint als Zusammensetzungsfläche vieler dünnblättriger Individuen so häufig, dass dadurch der Anschein einer basischen Spaltbarkeit hervorgebracht wird. Die Spaltbarkeit nach den Prismenflächen ∞P tritt nur sehr undeutlich auf. In seinen übrigen Eigenschaften schliesst sich dieser Malakolith den schwedischen und norwegischen Vorkommnissen von Sala, Tunaberg, Arendal etc. vollkommen an. An den Kanten wenig durchscheinend; geringer Glasglanz, auf der basischen Fläche ins Perlglänzende; Härte = 5,5 (Mohs); spec. Gew. = 3,291; 3,265; 3,300; im Mittel 3,285. Schmilzt vor dem Löthrohr ziemlich leicht (= 3,5 nach der Kobell'schen Scala) zu weissem, trüben Glase; von Salzsäure wenig angegriffen,

von syrupdicker Phosphorsäure leicht zu klarer Flüssigkeit löslich, aus welcher beim Verdünnen mit Wasser nach einiger Zeit Kieselsäure in Flocken sich abscheidet.

Zur Analyse wurden zwei Gramm feinen Pulvers mit kohlensaurem Natronkali aufgeschlossen, die Kieselsäure durch Abdampfen abgeschieden, Eisenoxyd und Thonerde durch kohlensauren Baryt gefällt und durch Kalilauge getrennt; das Filtrat wurde durch Schwefelsäure von der Baryterde befreit, mit chlorsaurem Kali und Chlorgas oxydirt und das Manganoxyd durch Ammoniak gefällt; in dem Filtrat wurde die Kalkerde wie gewöhnlich durch oxalsaures Ammoniak, die Magnesia durch phosphorsaures Natron bestimmt. Die Resultate der Wägung ergaben in 100 Th.:

54,00	Si
15,31	Mg
25,46	Ca
0,27	Mn
4,20	Fe
0,62	Al
99,84	

Es wurde endlich ein Versuch gemacht, durch Titrirung der phosphorsauren Lösung mit Chamäleon den Eisenoxydulgehalt zu bestimmen. Eine Lösung von 0,9 Grm. des Mineralpulvers in Phosphorsäure, mit Wasser genügend verdünnt, entfärbte 1,00 C.C. einer Chamäleonlösung, von welcher 9,40 C.C. 0,1 Grm. Eisen oder 0,01285 Fe entsprachen. Daraus ergäbe sich ein Eisenoxydulgehalt von 1,52 p.C. Ich überzeugte mich jedoch durch folgende einschlägige Versuche, dass auf diesem Wege der Gehalt an Eisenoxydul zu niedrig gefunden wird, weil die Lösung in Phosphorsäure stets von einer Oxydation eines Theiles des Eisenoxyduls begleitet ist.

1) 0,05 Grm. reiner Eisendraht in Salzsäure unter einer Kohlensäureatmosphäre gelöst, entfärbte in vielen wiederholten Versuchen 4,70 C.C. der Chamäleonlösung.

2) Derselbe in gleicher Menge in Phosphorsäure unter Luftzutritt gelöst, verbrauchte 3,70, bei einem zweiten Versuch 3,68, bei einem dritten 3,75 C.C.

3) In Phosphorsäure unter Luftabschluss durch Paraffin 3,70 C.C.

4) 0,1 Grm. Siderit in Salzsäure gelöst, entfärbten 3,40, in einem anderen Falle 3,45, in einem dritten 3,53 C.C.

5) 0,1 Grm. Siderit in Phosphorsäure unter Luftzutritt gelöst, entfärbten

2,0 C.C.
2,0 „
1,8 „
2,0 „

der Probeflüssigkeit.

6) 0,1 Grm. Siderit in Phosphorsäure unter Luftabschluss wie 3) gelöst, entfärbte 2,0 C.C.

Es geht daraus hervor, dass eine genaue Bestimmung der Oxydationsstufen des Eisens in dieser Weise leider nicht möglich ist; ferner dass die Oxydation des Eisenoxyduls bei der Lösung in Phosphorsäure nicht durch den Sauerstoff der Luft, sondern durch den des Wassers in der Phosphorsäure (gleichzeitig findet eine Wasserstoffentwicklung statt) bewirkt wird, wie der Vergleich zwischen 2) und 3) zeigt.

Für den vorliegenden Fall ergiebt sich aus den angestellten Versuchen, dass nicht viel fehlen wird, wenn man den ganzen Eisengehalt des Malakolith als Oxydul annimmt. Die geringe Menge Thonerde kann man entweder, wie manche thun, zur Kieselsäure rechnen, oder, was der Wirklichkeit vielleicht näher kommt, aus der Beimengung eines thonerdehaltigen Silicates ableiten.

54,00	$\ddot{S}i$	mit 28,79	Sauerstoff	4
25,46	$\dot{C}a$	„ 7,27	„	2
15,31	$\dot{M}g$	„ 6,12	„	
0,27	$\dot{M}n$	„ 0,06	„	
3,78	$\dot{F}e$	„ 0,84	„	
0,62	$\ddot{A}l$	„ 0,29	„	
99,65				

Dieser Malakolith entspricht damit der allgemeinen Pyroxenformel $\dot{R}_3\ddot{S}i_2$ (oder $\dot{R}\ddot{S}i$) ziemlich genau und kommt mit den von H. Rose analysirten Varietäten von Sala und Orijerfvi nahe überein.

2) Glaukonit von Havre.

Folgendes sind die Resultate der Analyse eines Glaukonitmergels aus dem Cenomanien von Le Hâvre (mit *Nautilus radiatus*), welche ich hier zum Anschluss an die in diesem Journal mitgetheilten Glaukonitanalysen beifüge. Das ganze Gestein enthielt 48—49 p.C. ĊaC̈ mit Spuren von ṀgC̈ und ḞeC̈, 3—4 p.C. Quarz und Thon und 47 p.C. Glaukonit, dessen Zusammensetzung mit

50,62	S̈i
21,03	F̈e
3,80	Ä̇l
6,02	Ḟe
7,14	K̇
9,14	Ḣ
0,54	ĊaC̈
0,57	ṀgC̈
99,86	

sich den bekannten nähert. Berthier giebt eine Analyse dieses Glaukonits mit 52 S̈i, 7 Ä̇l, 23 F̈e, 6 Ṁg, 7,5 K̇ und 4 Ḣ.

X.

Ueber Berlinerblau.

Von

Franz Reindel in Kempten.

Bei der Zersetzung zwischen gelbem Blutlaugensalz und Eisenchlorid oder Eisenoxydsalzen wird der Vorgang gewöhnlich auf folgende Weise gegeben:

$$3(2KCy.FeCy) + 2Fe_2Cl_3 = 3FeCy.2Fe_2Cy_3 + 6KCl \text{ oder}$$
$$3(K_2FeCy_3) + 2Fe_2Cl_3 = Fe_4.3FeCy_3 + 6KCl.$$

Dass dem Pariserblau gerade der Typus R_4, nicht aber auch der R_3 zu Grunde liegen soll, habe ich nie recht einsehen können. Man muss sagen, dass alle Gleichungen, welche für die Umsetzung zwischen Kaliumeisencyanür und Eisenoxydsalzen aufgestellt worden sind, mehr oder weniger gezwungen erscheinen.

Seit einer Reihe von Jahren beschäftige ich mich mit gelben und rothen Blutlaugensalzen, ich schrieb sie immer in Form von Doppelcyanüren oder Doppelcyaniden, obwohl ich längst von der Existenz des Liebig'schen Ferrocyans überzeugt war. Aber ich muss gestehen, Gleichungen, welche dadurch gebildet wurden, dass man die eine Hälfte derselben mit einem d bezeichnete, dass man Cfdy statt Cfy schrieb, konnten mir nicht behagen. Ebensowenig vermochte ich die chemischen Bilder Gerhardt's genügend finden, in denen fe auftreten muss, wenn Fe seine Dienste versagt. Einigermaassen entsprechende Formeln über die Umsetzungen der Ferrocyanverbindungen konnte ich mir erst verschaffen, als ich mit anderen Chemikern annahm, es existire nur das einzige Ferrocyanradical $Fe_2Cy_6 = Cfy$, welches unter gewöhnlichen Umständen 4 Aeq. der Metalle zu binden vermag, und nur *zwangsweise* so zu sagen, sich mit 3 Aeq. derselben vereinigt. Dieser Fall tritt beispielsweise ein:

a) in Gegenwart von freiem Chlor (oder Br);
b) in Gegenwart von Ozon;
c) in Gegenwart von mobilem Cl, z. B. dem von R_2Cl_3;
d) in Gegenwart von mobilem O, z. B. dem von $R_2O_3,3SO_3$.

Das Ferrocyanmetall behauptet den Typus R_4Cfy in Gegenwart von J oder S; das Cfy ist sogar im Stande, die salzartigen Verbindungen dieser Elemente zu zerlegen, wenn es nur mit 3 Aeq. Metall verbunden ist:

$$Cu_3Cfy + 4KJ = K_4Cfy + 3CuJ + J \text{ oder}$$

$$K_3Cfy + NaS = \left.\begin{matrix} K_3 \\ Na \end{matrix}\right\} Cfy + S.$$

Nimmt man an, das unter c) oder d) Angeführte sei richtig, so muss bei der Behandlung von 1 Aeq. K_4Cfy und 1 Aeq. Fe_2Cl_3 die Umgestaltung in den Typus R_3 und zwar in folgender Weise stattfinden:

$$K_4Cfy^{*}) + Fe_2Cl_3 = \left.\begin{matrix} K \\ Fe_2 \end{matrix}\right\} Cfy + 3KCl.$$

*) Die *Ferrid*cyanverbindungen bezeichne ich in Zukunft als *Ferrocyanide* und die *Ferro*cyanverbindungen als *Ferrocyanüre*.

Es wurden abgewogen 32,276 Grm. von chemisch reinem, 3mal umkrystallisirten Kaliumferrocyanür, dann 4,284 Claviersaitendraht und dieser in Fe_2Cl_3 übergeführt. Die betreffenden Gewichtsmengen verhalten sich genau wie $K_4Cfy,6HO$: 2Fe. Die wässrigen Lösungen des gelben Blutlaugensalzes und des Eisenchlorids wurden mit einander gemischt und dann Alkohol zugesetzt. Auf diese Weise konnte wasserhell filtrirt werden; im Filtrate verursachten K_4Cfy sowie Fe_2Cl_3 oder FeCl nicht die mindeste Veränderung. 4,284 Eisen in Form von Fe_2Cl_3 hatten also 32,276 von $K_4Cfy.6HO$ vollständig zerlegt. Dass ich diess ohne Weiteres ausspreche, trotzdem ein weingeistiges Filtrat vorlag, wird man nicht mehr beanstanden, wenn ich erwähne, dass mit verdünntem Alkohol manipulirt wurde, und in diesem K_4Cfy und K_3Cfy so weit löslich sind, um ganz deutliche Reactionen zu geben.

Der ausgeschiedene blaue Körper wurde mit verdünntem Weingeist vollständig ausgewaschen und dann bei 110° getrocknet. Es resultirten 22,7 Grm. statt 23,4, also fast genau so viel als die Theorie verlangt. Die Bestimmung des Eisens durch Eintragen in schmelzenden Salpeter, eine Methode, welche immer 1—2 p.C. zu wenig liefert, ergab 34,8 Eisen anstatt 36,4. Die wässrige, prachtvoll blau gefärbte Lösung verhält sich folgendermaassen:

1) Eine noch so grosse Menge von Fe_2Cl_3 verursacht scheinbar keine Veränderung.

2) Mit K_4Cfy tritt Entfärbung ein*), es scheidet sich grünlichweisses Kaliumeisenferrocyanür aus und in der Lösung lässt sich K_3Cfy nachweisen:

$$\left.\begin{matrix} K \\ Fe_2 \end{matrix}\right\} Cfy + K_4Cfy = K_3Cfy + \left.\begin{matrix} K_2 \\ Fe_2 \end{matrix}\right\} Cfy.$$

3) Durch NH_3, durch NaO,CO_2, ja sogar durch $NaO,2CO_2$ wird die blaue Flüssigkeit, unter Ausscheidung von Eisenoxyd und unter Bildung eines entsprechenden Ferrocyanürs zerlegt. Das ist weder möglich, wenn dem Körper Fe_3, noch

*) Erst jetzt ist mir vollkommen klar, warum ein blauer Niederschlag mit geringen Mengen von Eisenoxydsalzen und Ueberschuss von K_4Cfy erst „nach längerem Stehen“ sich bildet.

dann, wenn ihm Fe_4 zu Grunde liegt, denn es müsste sonst entweder Fe_2O_3,FeO oder $4FeO$ gebildet werden:

$$\left.\begin{matrix}K\\Fe_2\end{matrix}\right\}Cfy + 3NH_4O = \left.\begin{matrix}K\\3NH_4\end{matrix}\right\}Cfy + Fe_2O_3.$$

4) Behandelt man die blaue Lösung mit Eisenvitriol oder FeCl, so entsteht sogleich der Niederschlag von Turnbulls Blau Fe_3Cfy, welches in noch so viel Wasser nicht gelöst werden kann. Es scheidet sich jetzt bei der Behandlung mit Ammoniak nicht mehr Fe_2O_3, sondern Eisenoxyduloxyd ab.

$$\left.\begin{matrix}K\\Fe_2\end{matrix}\right\}Cfy + FeCl = Fe_3Cfy + KCl;$$

$$Fe_3Cfy + 4NH_4O = 4NH_4 . Cfy + Fe_2O_3,FeO.$$

5) Durch Kupfervitriol, Höllenstein oder überhaupt durch eine Metalllösung, welche auf den Typus R_3 chemisch wirkt, werden sogleich Fe_3Cfy und das entsprechende Ferrocyanid niedergeschlagen.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass eine vollständige Fällung mit gelbem Blutlaugensalz am leichtesten dann geschehen kann, wenn man auf K_4Cfy nicht xFe_2Cl_3, sondern Fe_2Cl_3 und FeCl zugleich anwendet:

$$K_4Cfy + Fe_2Cl_3,FeCl = 4KCl + Fe_3Cfy.$$

Dieser Process geht ganz entschieden vor sich bei der Bereitung des sogenannten Berliner- oder Pariserblau. Ich habe mir die Mühe gegeben, verschiedene Recepte zur Herstellung der zum Fällen nothwendigen Eisenoxydsalze nachzurechnen, und dabei gefunden, dass in der Praxis meist Eisenoxyduloxydsalze mit dem K_4Cfy zusammengebracht werden. Herrscht aber das Eisenoxyd vor, so muss auch um so reichlicher die Verbindung $\left.\begin{matrix}K\\Fe_2\end{matrix}\right\}Cfy$ auftreten. Ohne noch völlige Klarheit von der Wirkungsweise des Kaliumferrocyanürs auf überschüssiges Eisenoxydsalz zu haben, glaube ich nicht zu irren, wenn ich die Behauptung aufstelle: *das sogenannte Pariserblau ist nichts anderes als ein Gemenge von* Fe_3Cfy *und* $\left.\begin{matrix}K\\Fe_2\end{matrix}\right\}Cfy$. Je mehr von der letztern Verbindung vorhanden ist, desto mehr geht die Farbe des Berlinerblaus

ins Violette. Der wechselnde, und bis jetzt immer noch räthselhafte Kaliumgehalt wäre dadurch erklärt.

Der Körper $\left.\begin{matrix}K\\Fe_2\end{matrix}\right\}Cfy$, welchen ich als *Kaliumdieisenferrocyanid* bezeichne, ist von prachtvoll blauvioletter Farbe und unzweifelhaft übereinstimmend mit dem von Williamson aus $\left.\begin{matrix}K_2\\Fe_2\end{matrix}\right\}Cfy$ und verdünnter Salpetersäure erhaltenem sogenannten Ferrocyaneisenkalium Gerhardt's. Weder in physikalischer noch in chemischer Beziehung lässt sich eine Verschiedenheit erkennen. — Trägt man $\left.\begin{matrix}K\\Fe_2\end{matrix}\right\}Cfy$ in geschmolzenen chemisch reinen Natronsalpeter, so kann in der durch Wasser erhaltenen Lösung mit alkoholischem Platinchlorid ein reichlicher gelber Niederschlag erhalten werden, welcher seinem Aussehen und seiner mikroskopischen Beschaffenheit nach (herrliche dihexagonale Pyramiden*)) als $KCl.PtCl_2$ sich charakterisirt. Wie sich das Kaliumdieisenferrocyanid beim längeren Sieden der wässrigen Auflösung verhält, muss ich erst noch untersuchen; eine vor 2 Monaten kalt bereitete Lösung steht noch unverändert vor mir. Eine Zersetzung in K_3Cfy und $2Fe_3Cfy$ wäre mir nicht überraschend gewesen.

$\left.\begin{matrix}K\\Fe_2\end{matrix}\right\}Cfy$ eignet sich vortrefflich, um durch die Behandlung mit den Basen RO die Ferrocyanüre $\left.\begin{matrix}K\\R_3\end{matrix}\right\}Cfy$ darzustellen. Meine Bemühungen in der nachfolgenden Arbeit waren daher grossentheils überflüssig; ich theile sie jedoch mit, weil immerhin Bemerkenswerthes gefunden wurde.

*) In Gmelin's Handbuch der Chemie werden Oktaëder (aus „wässriger" Lösung) angegeben.

XI.

Ueber einige Ferrocyanid- und Ferrocyanür-Verbindungen.

Von

Franz Reindel in Kempten.

Behufs Herstellung der Verbindung $\left.\begin{matrix}Na_3\\K\end{matrix}\right\}Cfy$ hatte ich grössere Quantitäten von Na_3Cfy nothwendig. Um das Chlor, welches selbst bei Anwendung von Eis oder Kältemischungen zu einer theilweisen Zersetzung des Natriumferrocyanürs führt, zu vermeiden, stellte ich mir die Aufgabe Na_3Cfy entweder aus K_3Cfy oder aus irgend einem unlöslichen Salze R_3Cfy auf dem Wege der doppelten Umsetzung zu erhalten. Ich verfolgte vorerst die zuletzt angedeutete Versuchsrichtung und wählte zum Ausgangspunkte Cu_3Cfy, welches ich durch Fällung mit einem sehr grossen Ueberschusse an CuO,SO_3 erhalten hatte. Das einzig Unangenehme bei dieser Darstellungsart besteht in dem langwierigen Auswaschen des leicht krystallisirenden Kaliumkupfersulfats. Es ist jedoch dadurch zu helfen, dass man das Cu_3Cfy von den Krystallen abschlämmt und dann für sich aussüsst.

Nachdem Cu_3Cfy dargestellt war, suchte ich den Typus R_3 festzuhalten. Ich schäme mich durchaus nicht, einzugestehen, dass ich diess durch Behandlung mit einer „nicht hinreichenden Menge“ von RS zu erreichen suchte, und einigermaassen überrascht war, als dabei unter Ausscheidung von S der Typus R_4 resultirte. Die Zersetzung fand unter allen Umständen in folgender Weise statt:

$$Cu_3Cfy + 4NaS = Na_4Cfy + 3CuS + S.$$

Man wird bei Betrachtung dieser Gleichung sagen, das hätte sich voraussehen lassen. Ich will diess zugeben, muss aber doch bemerken, dass es bis jetzt Niemanden eingefallen ist, auf entsprechende, so nahe liegende Weise Doppelferrocyanüre zu gewinnen. Es war nun klar, dass z. B. $\left.\begin{matrix}K_3\\NH_4\end{matrix}\right\}Cfy$

oder $\left.\begin{matrix}K_3\\Na\end{matrix}\right\}Cfy$ aus Schwefelammonium oder Schwefelnatrium und K_3Cfy, oder auch dadurch erhalten werden mussten, dass man K_3Cfy mit der nöthigen Menge von Ammoniak oder Aetznatron versetzte, und dann HS einleitete:

$$K_3Cfy + NH_3 + HS = \left.\begin{matrix}K_3\\NH_4\end{matrix}\right\}Cfy + S.$$

Handelt es sich nicht um rasche Darstellung des Ammoniumtrikaliumferrocyanürs, so ist auch der HS überflüssig, weil *NH_3 ganz allein* das K_3Cfy im Laufe von mehreren Wochen in $\left.\begin{matrix}K_3\\NH_4\end{matrix}\right\}Cfy$ überführt. — Das $\left.\begin{matrix}K_3\\Na\end{matrix}\right\}Cfy$ lässt sich sogar mit NaO,CO_2 (statt des Aetznatrons) und HS erhalten; es entsteht dabei zunächst $NaO,2CO_2$. Mikroskopisch ist $\left.\begin{matrix}K_3\\Na\end{matrix}\right\}Cfy$ von K_4Cfy dadurch verschieden, dass jenes immer in solchen quadratischen Tafeln krystallisirt, deren kurze Seitenkanten abgestumpft sind, was ich bei diesem noch nicht beobachtet habe.

Alle meine Versuche, eine praktisch ausführbare Methode zur Herstellung von Na_3Cfy zu finden, scheiterten nicht blos mit Cu_3Cfy, sondern auch mit anderen Ferrocyaniden. Theoretisch lässt sich die Aufgabe dadurch lösen, dass man Ag_3Cfy mit NaCl oder NaBr oder NaJ zersetzt. Das Letztere ist um so merkwürdiger, als andere Ferrocyanide die Jodmetalle auch in der Kälte schon zersetzen. So giebt:

$$K_3Cfy + NaJ = \left.\begin{matrix}K_3\\Na\end{matrix}\right\}Cfy + J.$$

Die Wirkungen des Jods auf Ferrocyanüre, von denen Preuss*) erzählt, habe ich dabei nicht entdecken können; auch Gerdy hat schon nachgewiesen, dass K_4Cfy durch Jod keine Veränderung erleidet.

Nun versuchte ich K_3Cfy in Na_3Cfy auf krystallochemischem Wege überzuführen. Ich löste 16 Loth Kalium-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **29**, 323; Gerhardt's organ. Chemie **1**, 372.

ferrocyanid und $12^1/_2$ Loth Natronsalpeter miteinander in heissem Wasser auf und liess krystallisiren. Bei der ersten Krystallisation wurden etwa 6 Loth Kalisalpeter ($= 7^1/_4$ Loth NaO,NO_5) erhalten, und die Mutterlauge gab während des Eindampfens in gelinder Wärme sehr schöne rhombische Oktaëder von dem vermeintlichen Na_3Cfy. Dieser Körper konnte durch immerwährendes Abgiessen der Flüssigkeit leicht abgesondert werden. Die schliessliche Mutterlauge ergab nur noch sehr wenig Kalisalpeter, und ausser dem bewussten Ferrocyanid mehrere Lothe Natronsalpeter. Es wurden also, trotzdem auf 1 Aeq. K_3Cfy 3 Aeq. NaO,NO_5 angewandt worden, nur 2 Aeq. K ausgeschieden, und die neue Verbindung, welche ich als *Kaliumdinatriumferrocyanid* bezeichne, besteht aus $\left.\begin{matrix}K\\Na_2\end{matrix}\right\}Cfy$. Die genaue Krystallbestimmung dieses schön rubinroth und wasserfrei krystallisirenden, in 1,8 Theilen kalten Wassers löslichen Ferrocyanids werde ich nach gefälliger Mittheilung des Herrn Prof. Pfaff später veröffentlichen.

Bei der Gewinnung von $\left.\begin{matrix}K\\Na_2\end{matrix}\right\}Cfy$ erinnerte ich mich an eine Arbeit von Schaller (Jahresber. 1864). Derselbe wollte aus K_3Cfy und $3NH_4O,SO_3$ Ammoniumferrocyanid bereiten, und fand bei genauer Untersuchung, dass er nur $\left.\begin{matrix}K\\2NH_4\end{matrix}\right\}Cfy$ erhalten hatte. Ich bin sehr gespannt, ob bei der Zersetzung des K_3Cfy mit den Leichtmetallnitraten nie mehr als 2K austreten können. So viel ist gewiss, dass $\left.\begin{matrix}K\\Na_2\end{matrix}\right\}Cfy$ durch NaO,NO_5 nicht weiter zerlegt wird. Versetzt man es dagegen mit saurem weinsauren Natron, so scheidet sich Weinstein ab. Damit war der Weg angedeutet, welcher zu Na_3Cfy führen konnte.

Bringt man K_3Cfy unter Vermeidung stärkerer Erwärmung (wobei Blausäure entwickelt würde) mit der nothwendigen Menge von saurem weinsauren Natron zusammen, so erhält man durch Abgiessen von den Weinsteinkrystallen eine Flüssigkeit, welche nach längerem Stehen, freilich neben

vielem Berlinerblau, feine Nadeln von Na_3Cfy liefert. Verwandelt man durch Zusatz von etwas NaO,CO_2 das vorhandene saure weinsaure Salz in ein neutrales, so wird die Bildung von Berlinerblau fast ganz vermieden; als Rohlauge zur Herstellung der Derivate des Natriumferrocyanids ist die Flüssigkeit unmittelbar zu gebrauchen.

Das Kaliumferrocyanür wird durch 4 Aeq. NaO,NO_5 vollständig zersetzt; das entstandene Na_4Cfy und das KO,NO_5 krystallisiren aber dabei so leicht miteinander, dass eine Trennung rein unmöglich ist. Durch 2 Aeq. saures weinsaures Natron wird K_4Cfy völlig zerlegt und $\left.\begin{matrix}K_2\\Na_2\end{matrix}\right\}Cfy$ gebildet; diesen Körper konnte ich direct aus den entsprechenden Ferrocyanüren nicht erhalten.

XII.

Betrachtungen über die Rolle, die das salpetrigsaure Ammoniak in der Natur spielt.

Von

Dr. A. Froehde.

Auf die Thatsache, dass sich salpetrigsaures Ammoniak in der Luft findet, mag es nun aus der Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanzen bei den Verbrennungsvorgängen, durch Ozon, durch die Elektricität der Luft entstanden sein oder mag es durch Massenverdunstung hervorgehen, wogegen bekanntlich Einwürfe*) gemacht worden sind, lassen sich, selbst wenn letztere Entstehung nicht richtig ist, folgende wichtige Schlüsse bauen.

Das salpetrigsaure Ammoniak besitzt sehr energische chemische Wirkungen, indem es diese einerseits durch seine Säure, anderseits durch seine Base ausübt, von denen die wichtigsten sind, dass es reducirt und oxydirt, dass es leicht Doppelsalze bildet, dass es mit anderen Salzen Zersetzungen

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **125**, 21 u. f.

eingeht, so dass Ammoniaksalze entstehen, welche Kalksalze lösen, dass es sich leicht in Wasser und Stickstoff zerlegt etc. In allen diesen Fällen verschwindet also die salpetrige Säure als solche, indem sie sich höher zu Salpetersäure oxydirt oder in Sauerstoff und Stickstoff oder sauerstoffärmere Stickstoffverbindungen zersetzt. Es kann daher dieses Salz eine mächtige chemische Einwirkung ausgeübt haben, ohne dass grössere Mengen davon nachzuweisen sind.

Diese Wirkungen werden sich auf alle Gegenstände erstrecken, die von der Atmosphäre umspült sind.

Viele Erscheinungen, die bisher nur ungenügend ihren Ursachen nach bekannt waren, finden in dem Auftreten und den chemischen Wirkungen des salpetrigsauren Ammoniaks ihre Erklärung.

Das Rosten der Metalle, das man bisher der Kohlensäure, dem Sauerstoff und Wasser der Luft zuschrieb, ist hauptsächlich dieser Ursache zuzurechnen. Der Vorgang ist derselbe wie bei der langsamen Verbrennung des Phosphors. Dass bei der Verdampfung von Wasser auf einer blanken Metallfläche, ein Fleck zurückbleibt, der nur von dem entstandenen salpetrigsauren Salze herrühren kann, bemerkt Pettenkofer*), daher findet sich im Rost des Eisens Ammoniak.

Das Blindwerden des Glases rührt jedenfalls mehr von dem salpetrigsauren Ammoniak als von der Kohlensäure, dem Wasser und dem Sauerstoff der Luft her. Dasselbe Erblinden kann man bekanntlich künstlich durch längeres Erwärmen mit concentrirter Lösung von salpetersaurem Zinkoxyd oder Silberoxyd erlangen.

Dass hölzerne Gegenstände am leichtesten da zerstört werden, wo Luft und Wasser zugleich wirken, muss ebenfalls dieser Ursache zugeschrieben werden.

Es erklären sich hieraus die Wirkungen der Rasenbleiche, indem durch das Begiessen mit Wasser salpetrigsaures Ammoniak entsteht oder aus der Luft niedergeschlagen wird, welches den Farbstoff zerstört. In ähnlicher Weise ist das

*) Zeitschrift für Biologie. 1. Jahrgang.

Salz schon bei der Flachsröste wirksam, sobald die nassen Leinstengel der Luft ausgesetzt werden. Aus gleichem Grunde wendet man Leinwandtücher, die mit Wasser benetzt werden, als Fensterverschluss an, wo die schwefelwasserstoffreiche Luft der Höfe, auf denen sich Dungstätten befinden, einströmt, wie denn überhaupt jedenfalls Miasmen davon zerstört werden.

Aus dem chemischen Verhalten des salpetrigsauren Ammoniaks, namentlich seinen oxydirenden Wirkungen und seinen den Austausch der Basen vermittelnden Verhalten wird ersichtlich, welche mächtige Einwirkung es einerseits auf die noch unzersetzten oder schon im Zerfallen begriffenen Gesteine der Gebirge; so wie andererseits auf die noch unaufgeschlossenen Bestandtheile der Ackererde ausüben muss, welchen Aufschluss man bisher der Wärme, dem Wasser, dem Sauerstoff und der Kohlensäure zuschrieb.

Eine der wichtigsten Wirkungen wird die Zersetzung der Silicate sein. Die Basen, die fähig sind, noch Sauerstoff aufzunehmen, besonders das Eisenoxydul, werden sich höher oxydiren und ihre Kieselsäure freigeben, die durch das Ammoniak löslicher wird und die stärkeren Basen an die salpetrige oder Salpetersäure und Kohlensäure abtreten, so dass sie vom Wasser fort und der Vegetation zugeführt werden können. Es werden daher die Granite, Porphyre u. s. f., die eisenreichen, Augit enthaltenden Basalte u. s. w. der Wirkung des salpetrigsauren Ammoniaks, sowie auch selbstverständlich der Kohlensäure und dem Sauerstoff der Luft und dem Wasser und seinen Verbündeten anheimfallen. In ähnlicher Weise verursacht das Nitrit die Zersetzung der sedimentären Gebirgsarten, ganz besonders der Kalkgesteine u. s. f. Daher findet sich die Salpetersäure ausser an Alkalien nur noch in grösserer Menge an Kalk und Magnesia in der Natur (in den Kalksteinhöhlen von Kentucky).

Die salpetrige Säure geht leicht in Salpetersäure über und daher enthält bekanntlich Natronsalpeter (Chilesalpeter), Mauersalpeter u. s. f. salpetrige Säure, es geht der Nitratbildung eine Nitritbildung voraus. Dieser Durchgangsprocess findet, wenn nicht in jedem Fall, so doch wenigstens auf den

Komposthaufen der Salpeterplantagen statt, wie denn überhaupt die Art und Weise der Kompostbereitung für landwirthschaftliche Zwecke der Entstehung dieses Salzes günstig ist. Es lässt sich denken, dass auf diese Weise die mächtigen Lager von Natronsalpeter in Bolivia entstanden sind.

Wo reducirende Substanzen im Spiele sind, tritt der umgekehrte Fall ein, das Nitrat wird in Nitrit umgewandelt. Diess vermögen, was für das Verständniss der Vorgänge in der Ackerkrume von hoher Wichtigkeit ist, namentlich auch viele organische Stoffe, die Proteïnverbindungen (Eiweiss, Fibrin, Käsestoff, Kleber, Leim) und die meisten Kohlehydrate (Stärke, Traubenzucker, Milchzucker). Nun finden sich die meisten dieser Substanzen in vielen Dungmitteln, z. B. Leim im Knochenmehl, Fibrin in den thierischen Abfällen, Eiweiss im Oelkuchenmehl, in den Stroh- und Heuresten, die im Dünger vorhanden sind, Stärke und Eiweiss in den auf dem Felde untergepflügten Wurzeln der Culturgewächse, den Unkräutern u. s. f. Alle diese Stoffe und reducirende Mineralsubstanzen müssen die salpetersauren Salze des Bodens derartig umändern, dass die Salpetersäure in salpetrige Säure übergeht, während umgekehrt in freier ozonhaltiger Luft und an der Bodenoberfläche die salpetrigsauren Salze in salpetersaure übergeführt werden. Durch die Bodenbearbeitung, das Unterpflügen der Ackerkrume und das Aufpflügen des Untergrundes findet daher beständige Ueberführung zusammengesetzter sauerstoffreicher Verbindungen in niedere sauerstoffärmere und Austausch der Basen, Ammoniak, Kalk, Natron und Kali statt.

Hierhin gehört jener Process, den man mit dem Namen Gahre bezeichnet. Luft, Wärme, Feuchtigkeit und in der Luft speciell Sauerstoff, Kohlensäure und Ammoniak sind hierbei besonders thätig. Aber ausser diesen den Boden aufschliessenden Factoren wirkt jedenfalls mächtiger wie Sauerstoff und Kohlensäure, die salpetrige Säure, die aus der Luft sich niederschlägt oder die sich bei der Verdunstung der Bodenfeuchtigkeit und der atmosphärischen Niederschläge bilden kann, auf die Bodenbestandtheile ein.

Mit einem Wort, was man der chemischen Thätigkeit

der Kohlensäure, des Wassers und Sauerstoffs der Atmosphäre allein zuschreibt, rührt vorzugsweise von dem Ammoniaksalz her.

Es sei nebenbei bemerkt, dass aus dem Verhalten der salpetersauren Salze, durch Eiweiss- und Stärkesubstanzen reducirt zu werden, eine wichtige physiologische Thatsache hervorgeht. Es können die salpetersauren Salze, die nach manchen Physiologen eine Pflanzennahrung bilden, nicht direct in die Säftemasse der Zelle übertreten, wofern nicht wieder andere Substanzen diese Reduction aufheben. Geschieht letzteres nicht, so tritt die Frage entgegen, baut die Pflanze aus dem entstandenen salpetrigsauren Ammoniak ihre stickstoffhaltigen Bestandtheile auf oder wird auch die salpetrige Säure zu Ammoniak reducirt, welches dann an Kohlensäure oder die Säuren der aus dem Boden aufgenommenen Mineralsalze tritt? Selbstverständlich lässt sich hier nicht inductionsweise weitergehen, zumal da man das Auftreten salpetersaurer Salze in dem Safte der Pflanzen angiebt.

Aus der Eigenschaft der meisten organischen Substanzen, salpetersaure Salze zu salpetrigsauren zu reduciren, und so energische chemische Wirkungen anzuregen, folgt ferner was die Praxis längst erkannt hat, wie wichtig unter Umständen der Stallmist, der salpetersaure Salze enthält, und selbst die Gründüngung für den Boden ist. Diess ist um so mehr der Fall, als gewisse organische Stoffe, und viele Mineralsalze, z. B. kohlensaure Alkalien, Chlornatrium, salpetersaures Natron, Chlormagnesium u. s. w., Wasser anziehen und damit das Ammoniaknitrit condensiren. Die Pflanzenstoffe und Humustheile und andererseits die Salze des Stallmists sind daher von vorzüglicher Wirkung; sie düngen nebenbei indirect. Mit Schwefelsäure aufgeschlossenes Knochenmehl muss aus gleichem Grunde besser wirken, als nicht damit behandeltes Knochenmehl. Ein Theil der vorzüglichen Wirkungen der Asche, der Salinenabfälle, der Seifensiederasche bei Wintersaaten ist jedenfalls dem Vermögen derselben, die Ammoniaksalze der Luft zu condensiren, zuzuschreiben.

Endlich trägt die Vegetation, welche den Boden bedeckt,

in mächtiger Weise zur Niederschlagung des salpetrigsauren Ammoniaks aus der Luft bei. Es ist bekannt, welchen bedeutenden Einfluss die Wälder auf die Fruchtbarkeit eines Landes ausüben. Dadurch, dass sie die atmosphärischen Niederschläge aufhalten und vertheilen, dass sie, durch ihre kühlere Temperatur während des Tages die Dämpfe der Luft niederschlagen, müssen sie zur Verwerthung des in der Luft enthaltenen Nitrits in hohem Maasse beitragen, die Aufschliessung und Mürbung des Bodens vermehren, so dass ein äusserst fruchtbarer Waldboden entsteht. In gleicher Weise werden die verschiedenen Vegetationen zur Anziehung dieser Stickstoffnahrung in grösserem oder geringerem Maasse beitragen. Dichtstehende, blattreiche Gewächse erschöpfen daher meistens weniger den Boden als solche, bei denen das Entgegengesetzte der Fall ist, sie üben sogar einen wohlthätigen Einfluss auf die Beschaffenheit des Bodens sowohl, wie auf die nachfolgenden Früchte und zwar auf die Halmfrüchte aus. Welcher Gegensatz zwischen dem mit Unkräutern bestandenen Brachlande und den Klee-, Lupinen-, den Kartoffel- und Maisfeldern, den Hopfen- und Weinanlagen! Ferner sind andererseits die Wiesen durch ihre niedrige Lage ganz besonders geeignet, grosse Mengen Wasserdampf und damit Ammoniak in Verbindung mit salpetriger Säure, Salpeter- und Kohlensäure aus der Atmosphäre niederzuschlagen.

Länder, in denen ein geregelter Feldbau Vorgang genommen hat, haben bekanntlich ihre frühere Fruchtbarkeit eingebüsst. Diess hängt, wie sich nicht leugnen lässt, von dem Mangel an Mineralstoffen ab, die in den Getreidearten exportirt wurden und ohne Ersatz blieben, aber ohne Zweifel auch davon, dass bei Unterbrechungen der Cultur, wie sie Krieg, Krankheit, Arbeitsunlust verursachen, auch Mangel an salpetrigsaurem Ammoniak eintrat, in Folge dessen die Gahre des Ackerlandes unterblieb und Mangel an Stickstoffnahrung für die Pflanzen eintreten musste.

Alle diese Wirkungen erfolgen in höherem Maasse, wenn durch Verdunstung von Wasser und Feuchtigkeit sowohl auf und im Boden, sowie ganz besonders von der Vegetation, sei es mechanisch, in so fern die Pflanzen Gegenstände sind, die

durch die grosse Oberfläche ihrer Organe die Verdunstung befördern, oder physiologisch, indem die Pflanzen selbstthätig bedeutende Mengen Wasser ausathmen und in diesem Sinne sehr zweckmässig Verdunstungsapparate sind, Ammoniaknitrit gebildet wird, wofür die Versuche auf Metallflächen und die Theorie, wie gleich dargethan werden soll, sprechen.

Zunächst muss es an der Oberfläche der Gewässer, der Meere, Seen, Teiche, Flüsse, Bäche entstehen. Es muss sich über heissen Speisen und Getränken, beim Waschen, Schwitzen u. s. w. bilden. Auf dem menschlichen und dem Körper der warmblüthigen Thiere wird dasselbe, wie ich schon vor einigen Jahren zu bemerken Gelegenheit hatte*), um so eher seinen Ursprung finden, je mehr diese mit Haaren bedeckt sind. Dieser Vorgang muss daher in den Perspirations- und Respirationsversuchen in der Stickstoffbildung Unebenheiten verursachen.

Die Bodenarten werden je nach ihrer Beschaffenheit, ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften nach grössere oder geringere Mengen entstehen lassen. Humöser und sandiger Boden wird günstiger sein, wie thoniger Boden, daher auch in jenem die meisten Ammoniak- und salpetersauren Salze sich finden. Diese Eigenschaft des Bodens wird auf seiner Oberfläche wesentlich durch den Stallmist vermehrt, der bekanntlich den Boden lockert und förmlich kanalisirt, in seinem Innern andererseits durch die Drainage gesteigert, wodurch die Verdunstung befördert und die Empfänglichkeit für neue Wassermengen erhöht wird. Auf den Wiesen werden die Bedingungen zur Bildung des Nitrits jedenfalls durch die Berieselung vergrössert, indem durch das Zuführen von Wasser nicht allein die Condensirung der atmosphärischen Stickstoffsalze herbeigeführt, sondern auch die Verdunstung befördert wird.

Von den Organen der Pflanze werden ganz besonders die Blätter, weniger die Stengel mit ihren Verzweigungen und ihren Anhängseln und auch die feineren Verzweigungen der Wurzelspitzen und Aeste, die Wurzelfasern mit ihren Haaren

*) Annalen der Landwirthschaft. Jahrg. 1864. S. 194 u. s. f.

und ihrem Filz in Betracht kommen. Die Verdunstung und Nitritbildung wird bei den Blättern von ihrer Grösse, Form und der Art ihrer Oberflächenbedeckung abhängen. Es ist ferner in dieser Beziehung die Blattstellung sehr wichtig, indem offenbar diejenige Anordnung der Blätter am zweckmässigsten sich erweisen wird, die vermittelt, dass das Wasser allseitig nach allen Richtungen, von oben nach unten mit zunehmender Breite kaskadenartig herabtröpfelt. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Luftwurzeln, die besonders bei tropischen Gewächsen vorkommen, die Bestimmung haben, die Stickstoffnahrung, die sich in der Luft in der Form von salpetrig-, salpeter- und kohlensaurem Ammoniak findet, aufzunehmen.

In bedeutender Weise wird bekanntlich von den Pflanzen, vermöge ihrer Spaltöffnungen Wasser verdunstet und so der Entstehung von salpetrigsaurem Ammoniak Vorschub geleistet. Was wird, wenn diess der Fall ist, aus diesem Nitrit? Die Blätter können es unmöglich zurückhalten, da keine Beweise vorliegen, dass Salze von ihnen aufgenommen werden; es muss also theils herab in den Boden gespült, theils in die Luft entweichen, um dann von den atmosphärischen Niederschlägen dem Boden zugeführt zu werden. Von grossem Einfluss sind auch von dieser Seite die Wälder und die mit dichtstehenden, blattreichen Gewächsen bebauten Felder.

Alle diese Vorgänge müssen ihr Maximum erreichen, wo die Niederschläge am stärksten, die Verdunstung am höchsten erfolgt, in den heissen Jahreszeiten und in den heissen Zonen. So verdampft im Tropengürtel, der 700 Meilen breit ist, nach Maury, alljährlich eine Schicht Meerwasser von 16 Fuss Tiefe. Und in der sogenannten Regenzeit fallen dort bedeutende Mengen atmosphärischer Niederschläge und mit ihnen die Ammoniaksalze nieder. Welche mächtige Grundlagen zur Bildung und Niederschlagung der Stickstoffnahrung sich in den Gewächsen und Vegetationen der Tropen finden müssen, geht ferner noch aus dem Gegensatz der tropischen und polaren Pflanzenwelt hervor.

Demnach würde die Hauptquelle des in der Luft enthaltenen salpetrigsauren Ammoniaks in die heisse Zone zu

verlegen sein; hierher würde der Heerd fallen, auf dem einer der wichtigsten Nahrungsbestandtheile für die Pflanze bereitet wird. Die warmen Luftströme, die sich in den heissen Breiten unausgesetzt erheben und mit Wasserdampf beladen nach den kalten nördlichen Gegenden abströmen, werden bedeutende Mengen des Ammoniaknitrits fortführen. Dieses wird sich mit dem Regen und Schnee, wo sich kalte und warme Luftströme begegnen, niederschlagen.

Sehr bedeutend muss ferner der Erzeugungsprocess des Salzes in den Zeiten gewesen sein, wo die Erdwärme höher war, wie jetzt und weitaus bedeutender in den Zeiten, wo aus der festen Kruste des Planeten die Gebirgsmassen hervorquollen, deren Bestandtheile dem durch das Nitrit vermittelten Zersetzungsprocess anheimfielen. Man kann sich von der Intensität und dem Umfange dieser chemischen Processe eine Vorstellung machen, wenn man erwägt, wie noch jetzt die Vulkane, die in früherer Zeit weit zahlreicher und weit stärker thätig waren, Ammoniaksalze bilden. Die üppige Vegetation der frühesten Zeiten verbrauchte überaus bedeutendere Mengen stickstoffhaltiger Nährmittel, von denen ein Theil in den mächtigen Lagern von stickstoffhaltigen Steinkohlen verborgen aufgehäuft daliegt.

In den obersten Erdschichten, die den Untergrund des Culturbodens ausmachen, sind bekanntlich ebenfalls bedeutende Mengen Ammoniak aufgespeichert. So finden sich im Thon- und Lehmboden $^1/_8$, im Mergel $^1/_{10}$, im Sandboden $^1/_{20}$ p.C. Woher stammt dieses Ammoniak? Way schreibt den Ursprung des flüchtigen Alkalis den Gewässern der Meere und Seen zu, von welchen der Thonschlamm in früheren Zeiten abgesetzt wurde. Woher kam es, muss man weiter fragen, in diese mächtigen und ausgedehnten Lager von Thon und Lehm, so dass es unter der Bodendecke in bedeutenden Mengen aufgespeichert werden konnte? Von der Zersetzung der stickstoffhaltigen Thier- und Pflanzenstoffe, von den Verbrennungsprocessen, von den Vorräthen in der Atmosphäre. Wie kam es in die Atmosphäre, wenn es von dieser aufgenommen wurde, und woher entnahmen die Pflanzen ihren Stickstoff, da sie diesen in gasförmigem Zustand nicht zu

assimiliren vermögen? Die Verbrennungsvorgänge reichen nicht aus, um daraus die Entstehung so grosser Mengen zu erklären, wenn auch diese Processe in früherer Zeit zahlreicher und stärker waren. Kurz es spricht Alles dafür, dass das flüchtige Alkali durch Verdunstung, die bei der intensiveren Wärme höchst energisch erfolgen musste, dass die salpetrige und Salpetersäure sich auf die Gesteine zersetzend warfen und dadurch verschwanden, während das Ammoniak namentlich von den Thonablagerungen festgehalten wurde. In vereinzelten Fällen erhielt sich die Salpetersäure und trat an ein fixes Alkali, wie Natron, so dass dadurch Natronsalpeter entstand.

Aus alle diesem geht die grosse Tragweite der Schönbein'schen Entdeckung hervor, deren Richtigkeit zwar nur durch den Versuch zum Theil gesichert, indess durch Induction weiter dargethan ist.

XIII.

Notizen.

1) Eine galvanische Kette mit Pikrinsäure

hat Em. Duchemin angewendet (Compt. rend. t. **64**, p. 760). Es wurde ein Bunsen'sches Element anstatt mit Salpetersäure mit einer wässerigen Lösung von einigen Grammen Pikrinsäure angefüllt. Anstatt der verdünnten Schwefelsäure kann man auch eine Salzlösung verwenden. Fügt man überdiess noch einige Tropfen Schwefelsäure zu der Pikrinsäure, so steigert sich die Stärke des Stroms.

Diese Kette lässt sich sehr gut bei Läutewerken, zur Uebertragung von Depeschen verwenden. Der Vortheil dieser Kette ist der, dass sie keine Dämpfe entwickelt.

---

2) Auf die Durchsichtigkeit des rothglühenden Eisens,

eine den Praktikern schon bekannte Eigenschaft, macht Secchi aufmerksam (Compt. rend. t. **64**, p. 778).

Es wurde beobachtet, dass bei einer im starken Roth-

glühen befindlichen schmiedeeisernen Röhre man deutlich im Innern derselben eine schwarze Ader erkennen konnte, herrührend von einem Risse, der beim Schweissen offen geblieben war. Aus dem Versuche ergiebt sich, dass das rothglühende Eisen mindestens bis zur Tiefe von einem halben Centimeter durchsichtig ist. Der Vf. glaubt, dass diese Eigenschaft des Eisens in engem Zusammenhange stehe mit den Erscheinungen der Durchdringlichkeit, die man bei demselben beobachtet hat.

---

3) Ueber die Absorption der Kohlensäure durch einige Oxyde.

Von

J. Kolb.

(Compt. rend. t. **64**, p. 861.)

Man ist ganz allgemein der Ansicht, dass Kali, Natron, Baryt, Kalk und Magnesia unter allen Umständen Kohlensäure aus der Luft aufnehmen.

Reiner wasserfreier Kalk, den man fein zerrieben und ausgebreitet in einem Strom von trocknem Kohlensäuregas bringt, nimmt, wie ich gefunden, selbst nach einem Monate kein Gas auf und zeigt noch das anfängliche Gewicht. Wiederholte Versuche gaben ganz dasselbe Resultat.

Aehnliche Versuche wurden mit wasserfreiem Kali, Natron, Baryt und Magnesia angestellt und alle diese Basen gaben dasselbe negative Resultat. Es schien also, als ob Kohlensäure nur von den wasserhaltigen Basen durch einen Substitutionsprocess aufgenommen würde. Deshalb wurde dieselbe Versuchsreihe mit den Hydraten wiederholt.

Fein gepulvertes Kalkhydrat, das bei 120° getrocknet, also von allem anhängenden Wasser befreit war, wurde einen Monat lang mit trockner Kohlensäure behandelt und hatte nach diesem Zeitraume sein Gewicht nicht verändert.

Magnesiahydrat und Barythydrat verhielten sich unter denselben Umständen genau ebenso. Selbst frisch geschmolzenes Kalihydrat und Natronhydrat machten hiervon keine Ausnahme. Dagegen absorbirten dieselben Stücken Kohlensäure, sobald man letztere, um sie mit Feuchtigkeit zu sättigen,

durch Waschflaschen gehen liess. Bei Baryt, Kalk und Magnesia geschah die Absorption langsam, sie wurde jedoch bedeutend beschleunigt, wenn man diese Körper noch mit Wasser anfeuchtete.

Es muss bei diesen Erscheinungen das Wasser die Rolle eines Lösungsmittels spielen, wie mir aus Folgendem hervorzugehen scheint.

Unter übrigens gleichen Umständen ist die Kohlensäureaufnahme um so viel langsamer, als das Oxyd in Wasser weniger löslich ist. So wird Baryt viel schneller in kohlensaures Salz verwandelt, als Kalk und letzterer schneller als Magnesia, während in klarer wässeriger Lösung die Umwandlung bei allen 3 Körpern gleich schnell vor sich geht. Die Bindung von Kohlensäure in demselben Zeitraum ist ferner bei jeder von diesen Basen proportional der zu den Hydraten gefügten Wassermenge.

Die Absorption hört aber augenblicklich auf, wenn man die Substanz oder das Gas trocknet. Die Bindung der Kohlensäure bei den Alkalien und alkalischen Erden scheint also nur durch die gelöste Basis zu geschehen.

Bei Kalk, Baryt und Magnesia wandelt sich das gelöste Oxyd in unlösliches kohlensaures Salz um; diess Wasser, was es abgiebt, löst wieder eine neue Portion des unveränderten Oxyds und so wandelt sich nach und nach die ganze Masse um. Bei Kali und Natron ist die Erscheinung eine andere. Ist nur wenig Wasser vorhanden, so bindet das entstandene Carbonat einen Theil des Wassers, um zu krystallisiren, und die Absorption hört deshalb bald auf.

Mehrere Chemiker nehmen an, dass bei Einwirkung von feuchter Luft auf Kalk bei einem gewissen Zeitpunkte ein Salz von der Zusammensetzung $CaOCO_2$,CaOHO vorhanden ist. Ich habe jedoch bei zahlreichen Versuchen nie ein ähnliches Resultat erhalten. Stets erhielt ich neutrales Salz.

4) Mineralquelle von Sauerbrunn bei Wiener Neustadt.

Die Analyse dieser Quelle ist von Dr. Reiner in Redtenbacher's Laboratorium ausgeführt worden.

Die Quelle ist ein alkalischer erdiger Säuerling und enthält in 10,000 Theilen:

Bestandtheile	in 10,000 Th. Wasser
Schwefelsaures Kali	0,572
Schwefelsaures Natron	3,874
Chlor-Natrium	0,766
Chlor-Lithium	0,0072
Kohlensaures Natron	0,190
Kohlensaurer Kalk	5,117
Kohlensaure Magnesia	4,843
Kohlensaures Eisenoxydul	0,124
Kohlensaures Manganoxydul	Spuren
Phosphorsäure und Thonerde	0,088
Kieselsäure	0,348
Organische Substanz	0,600
Kohlensäure, halbgebunden	4,914
Kohlensäure, frei	19,552
Summe der fixen Bestandtheile:	
gefunden	15,907
berechnet	16,491

(Anz. d. Wien. Akad. N. 21. 1867.)

---

5) Ueber die Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf einige aromatische Aldehyde

hat V. Louguinine Versuche angestellt (Compt. rend. t. 64, p. 185). Cuminaldehyd frei von Cymen (der unter 190° destillirende Theil wurde entfernt, der Rückstand mit saurem schwefligsauren Natron behandelt, und die erhaltenen Krystalle mit kohlensaurem Natron zersetzt) wurde mit wasserfreier Phosphorsäure zusammengebracht. Schon in der Kälte trat eine so heftige Reaction ein, dass durch die Wärmeentwicklung ein grosser Theil der Producte verharzte. Anstatt Phosphorsäure wurde jetzt geschmolzenes Chlorzink angewendet. In der Kälte trat hierbei keine Reaction ein, erst bei stärkerem Erhitzen begann die Einwirkung unter Aufsieden der Flüssigkeit. Nach mehrmaliger Behandlung mit

Chlorzink hatte die Flüssigkeit den Aldehydgeruch vollständig verloren und verband sich nicht mehr mit saurem schwefligsauren Natron. Um alle Spuren von sauerstoffhaltiger Substanz zu zerstören, wurde die Flüssigkeit mehrmals über Natrium rectificirt. Die Hauptmasse destillirte zwischen 172 bis 175° über. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Ber.	Gef.
C =	89,55	89,02
H =	10,45	11,02

Die Flüssigkeit ist demnach Cymol $C_{10}H_{14}$.

Bittermandelöl gab weder mit Chlorzink noch mit wasserfreier Phosphorsäure eine Reaction. Nach zwei Destillationen des Bittermandelöls mit Phosphorsäure blieb das Benzaldehyd noch unverändert und verband sich mit saurem schwefligsauren Natron.

---

6) Leuchtgas aus Petroleumrückständen.

Prof. Schrötter hat der Wiener Akademie eine von dem Privat-Assistenten Herrn Franz Reim im Laboratorium der Chemie am k. k. polytechnischen Institute ausgeführte Analyse eines, aus Petroleumrückständen mittelst des Hirzel'schen Apparates erzeugten Leuchtgases vorgelegt, deren Resultate folgende sind:

100 Vol. dieses Gases enthalten

Aethylengas	17,4 *)
Sumpfgas	58,3
Wasserstoffgas . . .	24,3
	100,0

Photometrische Bestimmungen haben ergeben, dass die Leuchtkraft dieses Gases 3mal grösser ist als jene des gewöhnlichen Steinkohlengases.

Quantitäten von Gas (der englischen Gesellschaft und von aus Petroleumrückständen erzeugtem), welche gleiche Lichtintensitäten in der gleichen Zeit liefern, brauchen zur vollständigen Verbrennung:

---

*) Bei hier angestellten Versuchen zeigte sich das aus Petroleumrückständen erhaltene Gas reich an Acetylen. E.

	bei Steinkohlengas	bei Petroleumgas
Luft . . .	1 Vol.	0,546 Vol.

und geben:

$C\Theta_2$ . . .	1 „	0,548 „
$H_2\Theta$ . . .	1 „	0,431 „

In demselben Verhältnisse stehen daher auch die Mengen des zurückbleibenden Stickstoffs.

Die von Gasvolumen, welche gleiche Lichtintensitäten in der gleichen Zeit liefern, erzeugten Wärmemengen verhalten sich nahezu für Steinkohlengas und Petroleumgas wie $1 : {}^1/_3$.

(Anz. d. Wien. Akad.)

---

7) Ueber die isomeren Zustände der Kieselsäure.

Die Beobachtungen über die Kieselsäure von Sainte Claire Deville und H. Rose haben E. Fremy (Compt. rend. t. **64**, p. 243) veranlasst, zu untersuchen, ob die Isomerie der Kieselsäure durch eine Verschiedenheit ihrer Aequivalente bedingt sei, und es ist ihm gelungen, eine solche nachzuweisen, so dass es nöthig wird, den beiden Kieselsäuren besondere Namen zu ertheilen. Die Säure, welche aus Fluorsilicium entsteht, nennt Fremy Metakieselsäure, während die dem Quarz entsprechende den Namen Kieselsäure beibehält. Beiden Säuren entspricht eine Reihe von Salzen, die sich von einander bestimmt unterscheiden. Die Metakieselsäure bildet mit Alkalien Salze, die nicht krystallisirt, gummiartig und in Wasser löslich sind; um sie zu erhalten, muss man sie aus ihren Lösungen mit Alkohol fällen. Wasser spielt in gewissen Metasilicaten eine ähnliche Rolle wie in den Verbindungen der Metazinnsäure mit Alkalien: beim Rothglühen wird das Wasser ausgetrieben und es scheiden sich theilweise Säure und Base.

Die hauptsächlichsten Eigenschaften der Metasilicate der Alkalien sind folgende. Mit einer Säure versetzt, geben sie ein Hydrat, das sich in der Rothglühhitze unter Abscheidung von wasserfreier Säure zersetzt, welche dieselbe Zusammensetzung wie der Quarz hat, die sich aber in verdünnten Alkalien selbst nach längerem Glühen löst.

Die Metakieselsäure ist dreiatomig; ihr Hydrat hat die

Formel $(SiO_3)_3,3HO$; diese 3HO können successiv durch äquivalente Menge Basis ersetzt werden, so dass folgende Reihen von Salzen entstehen:

$(SiO_3)_3,MO,2HO,$
$(SiO_3)_3,2MO,HO,$
$(SiO_3)_3,3MO.$

Die Kieselsäure unterscheidet sich von der Metakieselsäure durch ihre Eigenschaften, durch ihr Aequivalent und durch die Natur ihrer Salze.

Ihr Aequivalent lässt sich durch die Formel $SiO_3,3HO$ ausdrücken. Sie ist dreiatomig wie die Metakieselsäure; mit Basen bildet sie folgende Reihen von Salzen:

$SiO_3,MO,2HO,$
$SiO_3,2MO,HO,$
$SiO_3,3MO.$

Diese drei Reihen von Salzen gehen auch unter sich Verbindungen ein.

Die Metasilicate und Silicate der Alkalien enthalten überdiess noch Krystallwasser, welches jedoch nicht die Rolle einer Basis spielt.

Die Silicate der Alkalien und vor allen das Natronsalz unterscheiden sich von den Metasilicaten durch die Fähigkeit zu krystallisiren. Sie verlieren beim Erhitzen ihre Löslichkeit in Wasser nicht wie die Metasilicate. Beim Behandeln mit Säuren erhält man aus den Silicaten ein Hydrat, welches man mit dem Hydrat der Metakieselsäure verwechseln könnte, das aber nach dem Rothglühen eine wasserfreie Säure liefert, die sich in Alkalien nicht löst, während wasserfreie Metakieselsäure sich augenblicklich darin löst.

Das Kieselsäurehydrat vereinigt sich mit Säuren zu Verbindungen, die sich viel stabiler zeigen als die entsprechenden Metakieselsäureverbindungen.

Die Silicate der Alkalien erhält man durch Glühen von Quarz mit einem Ueberschuss von Alkali oder durch Einwirkung überschüssiger Basis auf die Metasilicate.

Das sehr leicht krystallisirende Natronsalz hat die Formel $(SiO_3)_2,3NaO,27HO$ und ist von Fritzsche beschrieben worden. Man kann es, abgesehen von seinem Wasser-

gehalt, als einen Natronpyroxen betrachten. Nach Des Cloizeaux zeigen die Krystalle die grösste Aehnlichkeit mit denen des Rhodonit, $(SiO_3)_2,3MnO$.

Unter dem Einfluss des Wassers bildet es zuerst verschiedene Hydrate, dann zersetzt es sich in Natronsilicate, welche in die erste und zweite Reihe gehören.

Ich erhielt ein Salz, das man wasserfrei gedacht, als einen Natronperidot ansehen könnte, von der Formel $SiO_3,3NaO + aq$ durch anhaltendes Glühen von Quarz mit überschüssigem Natron, das aus stark alkalischer Lösung krystallisirt. Das Salz ist zerfliesslich, durch Wasser wird es unter Abscheidung von freiem Natron und Bildung von Silicaten, die zu den beiden ersten Reihen gehören, zersetzt, in denen das Alkali durch eine äquivalente Menge Wasser ersetzt ist.

---

8) Gerbsäuren.

Im Anschluss an die früher publicirte Arbeit „über einige Gerbsäuren" theilt Herr A. Grabowski einige Beobachtungen „über die Gerbsäure der Eichenrinde", Herr O. Rembold die Ergebnisse einer „Untersuchung der Bestandtheile der Tormentillwurzel" mit. (Anz. d. Wien. Akad. N. 21. 1867.)

Die Eichenrinde enthält demzufolge kein, oder nur Spuren von Tannin; der ihr eigenthümliche Gerbstoff ist amorph wie die früher beschriebenen und wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in ein Phlobaphin, das Eichenroth, und Zucker zersetzt. Das Eichenroth hat die empirische Formel $C_{26}H_{24}O_{14}$, und giebt so wie das Kastanienroth, Filixroth und Ratanhiaroth bei der Oxydation mit schmelzendem Aetzkali Phloroglucin und Protocatechusäure.

Die Tormentillwurzel enthält einen Gerbstoff, der sich dem in der Kastanienrinde vorhandenen ähnlich verhält und ohne Zuckerbildung in ein Phlobaphin übergeht, wenn man ihn mit verdünnten Säuren kocht.

Das letztere giebt nicht nur wie das Kastanienroth bei der Oxydation mit Alkalien Phloroglucin und Zucker, sondern hat auch dessen procentische Zusammensetzung, so dass es als damit identisch betrachtet werden kann.

Die Wurzel enthält ausserdem kleine Mengen Ellagsäure und grössere Mengen Chinovasäure.

(Anz. d. Wien. Akad. N. 21. 1867)

---

9) Ueber das Oxydationsproduct des Isodulcits,

jenes eigenthümlichen Zuckers, den Hlasiwetz und Pfaundler aus dem Quercitrin abgeschieden haben, hat. G. Malin, (Anz. d. Wien. Akad. N. 21. 1867.) Mittheilung gemacht.

Die durch Salpetersäure daraus entstehende Säure steht zu anderen bekannten Verbindungen in folgender Beziehung:

$C_6H_{10}O_5$ Milchzucker,
$C_6H_{10}O_6$ Diglykoläthylensäure,
$C_6H_{10}O_7$?
$C_6H_{10}O_8$ Zuckersäure,
$C_6H_{10}O_9$ Isodulcitsäure.

(Anz. d. Wien. Akad. N. 21. 1867.)

---

10) Ueber das Verhalten einer Lösung von Campher in Steinöl gegen Kalium.

Herr Malin hat eine Beobachtung von Hlasiwetz weiter verfolgend gefunden, dass das Metall nicht blos, wie Baubigny fand, den Wasserstoff des Camphers zu substituiren vermag, sondern weiterhin zur Bildung von Campholsäure Veranlassung giebt, wenn man den Process in der Hitze weiter führt.

Daneben entsteht Borneol und, wie es scheint, Cymol.

(Anz. d. Wien. Akad. N. 21. 1867.)

---

11) Camphersäure.

Hlasiwetz und Grabowski haben „das Verhalten der Camphersäure bei der Oxydation mit schmelzendem Aetzkali“ untersucht und gefunden, dass sich hierbei constant Buttersäure oder Valeriansäure, ferner Pimelinsäure und eine amorphe, noch näher zu studirende neue Säure bildet, die vielleicht Oxycamphersäure, $C_{10}H_{16}O_5$, ist.

Die Pimelinsäure entsteht so leicht und reichlich genug, dass man in der Camphersäure ein vortreffliches Material hat, sich für eine neue Untersuchung dieser Verbindung, über die

die vorhandenen Angaben nicht übereinstimmen, genügende Mengen zu verschaffen, eine Untersuchung, welche sich die Verfasser vorbehalten.

(Anz. d. Wien. Akad. N. 21. 1867.)

12) Ueber das Dibenzyl.

In einer früheren Mittheilung (dies. Journ. **100**, 189) hat Fittig einen bei der Zersetzung des Monochlortoluols erhaltenen Kohlenwasserstoff nach seiner Krystallisationsart als Dibenzyl angesehen. Diess berichtigt der Vf. als irrthümlich (Ann. d. Chem. u. Pharm. **141**, 158). Bei genauerer Besichtigung krystallisirt diess vermeintliche Dibenzyl aus Weingeist anders als das wirkliche Dibenzyl, nämlich in grossen dünnen Tafeln. Der Schmelzpunkt ist 119,5°, die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}$ und diese Eigenschaften sind identisch mit denen, welche Laurent für das Stilben und Märcker für das Toluylen angeben. Es bildet sich demnach in der angeführten Reaction nicht Dibenzyl, sondern Stilben, als Nebenproduct und das Hauptproduct ist Ditolyl.

Die Reaction, vermöge welcher sich nebenher Stilben bildet, veranschaulicht der Vf. so:

$$\underbrace{4C_7H_7Br}_{\text{Bromtoluol}} + 4Na = \underbrace{C_{14}H_{12}}_{\text{Stilben}} + \underbrace{2C_7H_8}_{\text{Toluol}} + 4NaBr.$$

13) Ueber einige Verbindungen der Wolframsäure.

F. Ullik hat in einer der Wiener Akademie vorgelegten Arbeit nachgewiesen, dass das schon vor langer Zeit von Anthon dargestellte Kalisalz $KO,WoO_3 + 5HO$ eigentlich nicht existirt, sondern eine Verbindung ist, welche Kali und Natron enthält und die Zusammensetzung $KO,2NaO,3WoO_3 + 14HO$ besitzt. Ferner werden mehrere neue, gewissen Molybdänsäureverbindungen analog zusammengesetzte Salze der Wolframsäure beschrieben, nämlich KO,WoO_3; $MgO,WoO_3 + 7HO$; $NaO,8WoO_3 + 12HO$ und wird über einige Resultate berichtet, die sich auf die Bildung von Doppelsalzen aus KO,WoO_3 und $MgO,WoO_3 + 7HO$ beziehen.

(Anz. d. Wien. Akad. N. 21. 1867.)

XIV.

Ueber das Thallium und seine Verbindungen.

Von

Dr. Carstanjen.

I.

Bei der Untersuchung des Flugstaubes aus den Schwefelkiesröstöfen der Oranienburger Schwefelsäurefabrik (Besitzer Herr L. Röhr) fand ich denselben aussergewöhnlich thalliumreich; eine kleine Probe des Staubes ergab bei der Analyse einen Gehalt von 3,5 p.C. an metallischem Thallium. Es gelang mir, grössere Quantitäten dieses Staubes zu erwerben und noch von einigen andern Fabriken thalliumhaltiges Material zu bekommen, so dass ich in der Lage war, über sehr bedeutende Quantitäten dieses Metalls (20—30 Pfund) zu verfügen und Gelegenheit hatte, eine grössere Versuchsreihe über die interessanten chemischen Verhältnisse dieses Körpers anzustellen.

Zunächst schien es mir interessant, auf die Quelle des Vorkommens von Thallium in der Natur zurückzugehen. In der Oranienburger Schwefelsäurefabrik kommen Kiese zur Verarbeitung, die aus dem reichhaltigen Schwefelkieslager beim Dorfe Meggen im Siegerlande herstammen. Im Frühling dieses Jahres hatte ich Gelegenheit, dieses Schwefelkiesvorkommen persönlich kennen zu lernen, die Gruben zu befahren und Stufen, sowohl von der Erzlagerstätte, wie auch aus dem Hangenden und Liegenden und aus verschiedenen Verwerfungsklüften zu sammeln, die ich später einer Untersuchung unterzogen habe.

Das Schwefelkieslager beim Dorfe Meggen tritt in einer Mulde auf, deren Flügel bis jetzt auf 1800—2000 Lachter Länge bauwürdig befunden worden sind. Die Mulde streicht von Osten nach Westen und scheint vor der Lenne zu schliessen, wenigstens haben Versuchsarbeiten auf dem linken Ufer der Lenne keine Resultate gegeben. Der nördliche Flügel der Mulde hat ein durchschnittliches Einfallen von ungefähr 35°, der südliche fällt in der oberen Teufe wiedersinnig ein und zeigt dann bei normaler Lagerung ein Einfallen von 82—90°

nach dem Muldentiefsten zu. Die Berechtigungen auf diesem Lager sind von den Gewerkschaften „Sicilia“ und „Siegena“ erworben, von denen die erste und bedeutendste auf den Gruben „Philippine“, „Keller“ und „Eikert“, die zweite auf den Gruben „Ermeke“ und „Ernestus“ baut. Durch äusserst günstige Terrainverhältnisse unterstützt, hat die Gewerkschaft „Sicilia“ auf Grube „Philippine“ das Lager durch 4 Stollen aufgeschlossen, von denen jeder ein Feld von circa 20 Lachter Abbauhöhe löst, die sämmtlich mit einander durchschlägig sind. Gleichzeitig treibt die Gesellschaft einen tiefen Stollen, den Carolinenglücker Erbstollen von der Thalsohle der Lenne aus ins Feld; derselbe wird eine Abbauhöhe von 35 Lachter einbringen und mittelst Mittelsohle abgebaut werden. Alle diese Strecken liegen auf dem Nordflügel der Mulde und zeigt das Lager hier im Ganzen ein sehr regelmässiges Fortstreichen. Die Mächtigkeit des Erzmittels schwankt von 6′ bis 24′ und kann man 15′ wohl als Durchschnittsmächtigkeit annehmen. Der Kies tritt in derben Massen mit deutlich ausgesprochener Schichtung, die der des Nebengesteins parallel ist, auf, und hat einen Schwefelgehalt bis zu 47 p.C. Das Hangende des Lagers bildet auf der ganzen Erstreckung eine aus thonigen und schwerspäthigen Schichten wechselnde Masse von bald hellgrau bis weissem, bald rothgrau bis dunkelbraunem Ansehen.

Ueberhaupt scheint das Auftreten der Kiese in innigem Zusammenhang mit dem des Schwerspathes zu stehen, so zwar, dass beide, unbedingt gleichzeitige Bildungen, nebeneinander vorkommen und sich gleichzeitig vertreten. Mit dem stärkeren Auftreten des Schwerspaths tritt ein allmähliches Verschwinden des Kieses ein. Der Schwerspath ist aber so charakteristisch für das Vorkommen des Kieses, dass er bei Versuchsarbeiten als bester Anhaltspunkt dient. Ist das Lager irgendwohin verworfen, so sucht man den Schwerspath auf und kann dann überzeugt sein, den Kies darunter wieder anzutreffen. An einzelnen Punkten durchsetzt die schwerspäthige Masse des Hangenden den Kies vollständig, der dann hier in weit geringerer Mächtigkeit auftritt und zuweilen selbst zu einer mulmigen Masse verwandelt

ist. Diess ist z. B. der Fall in dem Carolinenglücker Erbstollen nahe der Lenne, also an einem Punkte, wo die Mulde wahrscheinlich aushebt. Hier tritt auch ungefähr ein Lachter im Hangenden der Schwerspathformation eine kalkhaltige Schicht von ungefähr 4—5′ Mächtigkeit auf, die durch Ausscheidungen von krystallinischem Kalkspath charakterisirt wird. Im Uebrigen ist das ganze Lager ziemlich arm an krystallisirten Mineraleinschlüssen. Der Kies krystallisirt nur in den mulmigen Theilen in fast mikroskopischen Krystallen. Hier finden sich auch spärlich vertheilt schlecht ausgebildete Schwerspathkrystalle. Auf einzelnen Schlächten des Hangenden zeigen sich auch zuweilen kleine gelbe Kryställchen, durchscheinend und von weicher Beschaffenheit. Durch die spätere Analyse erwiesen dieselben sich als Strontianite. Das Liegende des Lagers besteht aus Kramenzel und Lenneschiefer, von dunkelschwarzgrauer Farbe, an den Saalbändern noch reichlich mit Kiesen imprägnirt, andere Mineraleinschlüsse sind hier nicht zu beobachten. Das Liegende verwittert leicht und bildet dann eine weissgraue, bröcklich schieferige Masse; Versuche auf schwefelsaure Thonerde in diesem Material gerichtet, sollen ein negatives Resultat ergeben haben.

Proben des Kieses selbst, des Hangenden und des Liegenden wurden nun einer genaueren Untersuchung unterworfen, deren Resultat folgendes war: Im Kies zunächst zeigten sich bei der Untersuchung durch die Loupe kleine schwarze, mattglänzende Punkte; leider war es nicht möglich, dieselben abzukratzen und einer gesonderten Untersuchung zu unterwerfen. Wurde ein Stückchen Kies, welches solche Punkte enthielt, mit Salzsäure betupft, in den Platindraht gebracht und spectroskopisch untersucht, so zeigte sich eine vorübergehende aber deutliche Thalliumreaction, andere Theile des Kieses, an denen durch die Loupe keine schwarzen Punkte zu bemerken waren, auf dieselbe Weise behandelt, zeigten keine Reaction auf Tl. Sehr wahrscheinlich bestehen also die schwarzen Punkte direct aus Schwefelthallium; leider war es mir, wie gesagt, nicht möglich, bei der ausserordentlichen Kleinheit der schwarzen Pünktchen mir hierüber

völlige Gewissheit zu verschaffen, um so mehr, da das mitgebrachte Material zu allgemeineren Untersuchungen verwendet werden musste. Ich will übrigens hiermit durchaus nicht behaupten, oder nur als wahrscheinlich hinstellen, dass der Thalliumgehalt der Kiese *allein* an diese schwarzen Pünktchen gebunden sei, denn wenn auch mit punktfreien Kiespartikelchen im Spectralapparat keine directe Reaction erzielt wurde, so liess sich doch auch in dem Anschein nach völlig reinem Kies durch zweckmässige chemische Behandlung Tl unwiedersprechlich nachweisen.

Zur Nachweisung von Tl in den Kiesen überhaupt wurde das sehr fein gepulverte Mineral mit concentrirter Schwefelsäure zu einem Brei angerieben und die überschüssige Schwefelsäure in einer Platinschale vollständig verdampft. Die trockne Masse wurde mehrfach mit kochendem Wasser ausgezogen und die braunen Filtrate gesammelt. Die zurückbleibende Masse bestand ausser wenig unzersetztem Material aus einem weissen Pulver, der Hauptsache nach aus schwefelsaurem Baryt bestehend. In derselben waren aber durch den Spectralapparat und durch Schwefelwasserstoff Spuren von Blei nachzuweisen. Die vereinigten braunen Filtrate behandelte ich in der Kälte 36 Stunden lang mit blanken Zinkstreifen. Die Flüssigkeit hatte während dieser Zeit einen helleren Farbenton angenommen und auf dem Zink hatte sich eine nicht unerhebliche Menge messingglänzender, gelblicher Metallflitterchen abgelagert, die auf einem Filter gesammelt und so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr auf Eisen reagirte, in wenig Salpetersalzsäure gelöst wurden. Ein Tropfen dieser Lösung in den Platindraht gebracht, ertheilte der gewöhnlichen Gasflamme eine zuerst schön blaue, dann smaragdgrüne Färbung. Im Spectralapparat zeigte sie neben der langen und glänzend auftretenden Thalliumlinie deutlich das Chlorkupfer-Spectrum, völlig identisch mit einem zweiten zur Vergleichung bestimmten Spectrum von Chlorkupfer. Ein Theil der Lösung der Metallflitter in Salpetersalzsäure wurde mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt und in einem Porcellanschälchen zur Trockne verdampft. Mit heissem Wasser aufgenommen und mit Jod-

kalium versetzt, färbte sich die Flüssigkeit sofort gelb und schied schon nach kurzem Stehen verhältnissmässig reichliche Mengen Jodthallium ab, als solches durch die Färbung, die es der gewöhnlichen Gasflamme ertheilte und durch den Spectralapparat mit Leichtigkeit zu erkennen.

Die zersetzten mulmigen Kiese vom Carolinenglücker Erbstollen gaben, derselben Behandlung unterworfen, ein ganz ähnliches Resultat. Nur war hier die Menge des ausgeschiedenen schwefelsauren Baryts beträchtlich grösser, der Bleigehalt fehlte, Kupfer und Thallium wurden wie oben deutlich nachgewiesen, ersteres in beiden Fällen auch noch durch die Reaction gegen Blutlaugensalz.

Das schwerspäthige Hangende des Lagers wurde, da ich vermuthete, dass wenn Tl darin vorhanden sei, dasselbe als schwefelsaures Salz auftrete, behufs der Analyse nur sehr fein zerrieben und längere Zeit mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure ausgekocht. Die verschiedenen schwach gelblich gefärbten Filtrate wurden vereinigt und in einer Platinschale langsam zur Trockne verdampft; der Rückstand mit Salzsäure befeuchtet und am Platindraht in die Flamme gebracht, färbte dieselbe nicht; im Spectralapparat war dagegen ein zwar schwaches, aber deutlich charakterisirtes Aufblitzen der Thalliumlinie zu erkennen. Ich schlug nun einen andern Weg ein und schmolz etwa 20 Grm. der fein gepulverten Substanz mit der 4—5fachen Menge kohlensauren Kali-Natron. Die ausgelaugte und filtrirte Masse wurde mit Schwefelammonium versetzt und der hellbraun gefärbte Niederschlag mit Salpetersäure unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure behandelt. Es schied sich hierbei noch eine kleine Menge Barytsalz ab und in das Filtrat wurde ein kleiner Streifen blankes Zink gestellt; dasselbe bedeckte sich nach kurzer Zeit mit einer dünnen, sehr lose anhaftenden Metallhaut, die nach der Auflösung in verdünnter Schwefelsäure durch die gewöhnlichen Reagentien leicht als fast reines metallisches Tl erkannt werden konnte. Die auf diese Weise in dem schwefelsauren Baryt des Hangenden gefundene Thalliummenge war fast eben so gross wie die aus dem Kiese selbst erhaltene; es scheint also ein gewisser Zusammen-

hang des Vorkommens von Tl mit dem schwefelsauren Baryt in dem Lenneschiefer an dieser Stelle wenigstens erwiesen zu sein. Vielleicht wären die oben erwähnten und erwiesenen Thatsachen nicht ungeeignet, Schlüsse auf die Entstehung des Schwefelkieslagers von Meggen überhaupt ziehen zu lassen. Schon das geschichtete Vorkommen der Kiese und die ganzen Lagerungsverhältnisse weisen auf eine wässerige Bildung dieser grossen Erzlagerstätte hin. Ist die Bildung des Schwefelkieses nun auf wässerigem Wege erfolgt, so beruhte sie doch wahrscheinlich auf einer Reduction des schwefelsauren Salzes. Das Thallium, welches sich, wie ich später zeigen werde, nur schwierig aus seiner schwefelsauren Verbindung in die Schwefelverbindung umwandelt, unterlag dieser Reduction nur theilweise, ein Theil blieb mit dem schwefelsauren Baryt, der gar nicht reducirt wurde, als schwefelsaures Salz verbunden. Welcher Art der reducirende Einfluss gewesen sein mag, will ich dahingestellt sein lassen; um meine Ansicht zu erklären, nur eine Thatsache. Unterwirft man die drei fraglichen Salze, schwefelsaures Eisenoxydul, schwefelsaures Thalliumoxydul und schwefelsauren Baryt der gleichen reducirenden Behandlung, erhitzt man sie z. B. in einem Strom von HS, so geht der Eisenvitriol vollständig in Schwefeleisen über, das schwefelsaure Tl verwandelt sich nur zum Theil in Schwefelthallium, ein bedeutender Theil desselben bleibt als schwefelsaures Salz zurück und der schwefelsaure Baryt bleibt unverändert.

Das Liegende des Lagers, aus Kramenzel und Lenneschiefer bestehend, gab weder bei Behandlung der Probe mit concentrirter Schwefelsäure, noch beim Aufschliessen mit kohlensaurem Alkali der vorher erwähnten Behandlung unterworfen, irgend eine Reaction auf Thallium.

Der Flugstaub sämmtlicher Schwefelsäurefabriken, die Meggener Kiese verarbeiten, der mir zur Untersuchung vorlag, hat sich bis jetzt als ziemlich bedeutend thalliumhaltig erwiesen, und zwar wenigstens in einem solchen Grade, dass ich nicht zweifle, dass man, wenn eine technische Anwendung es erheischte, das Metall bequem zu einem Zehntel seines

bisherigen Preises und in hinreichender Menge würde beschaffen können.

Der Flugstaub zeigt bei der Verarbeitung fast in allen Fällen ein gleichartiges und sehr interessantes chemisches Verhalten. An Farbe erhielt ich denselben von verschiedenen Fabriken ziemlich erheblich verschieden, von lichtgrau bis braunroth. Die rothen oder dunkelgraurothen Flugstaubsorten erwiesen sich in der Regel bedeutend thalliumreicher als die hellgrauen, bei letzteren war der Gehalt zuweilen bis auf $^1/_{20}$ p.C. herabgedrückt, während es bei ersteren, namentlich bei dem Oranienburger Staub oft 3,5 p.C. noch überstieg. Die wässerige Abkochung des Staubes reagirt immer mehr oder weniger sauer und ist meist von dunkelbrauner oder grünbrauner Farbe. Concentrirt man die Auflösung, so scheiden sich meist graue Krystallmassen ab, die als Hauptbestandtheil arsenige Säure enthalten. Höchst interessant ist das Verhalten der concentrirten Abkochung gegen starke Salzsäure. Dieselbe bewirkt nämlich einen ziegel- bis scharlachrothen Niederschlag, der sich beim Kochen mit purpurbrauner Farbe löst und beim Erkalten unverändert wieder abscheidet. Die Farbe des mehrfach mit concentrirtem HCl ausgewaschenen Niederschlags ist leuchtend scharlachroth; durch Wasser wird derselbe sofort zersetzt, färbt sich zuerst missfarbig braun, bildet eine bräunliche Lösung und einen weisslich gelben, käsigen Niederschlag von Chlorthallium, wie er in dem verdünnten Decoct durch Salzsäure direct zu entstehen pflegt. Die concentrirte Abkochung des Staubes bildet durch Zusatz von englischer SO_3 eine weisse feste Masse, die sich durch Kochen mit viel Wasser mit brauner Farbe löst. Ammoniak in geringer Menge zugesetzt, wirkt kaum sichtbar, in grossem Ueberschuss fällt es die Lösung braun. Ich bin noch damit beschäftigt, die Ursache dieser sonderbaren Erscheinungen zu erforschen und behalte mir vor, beim zweiten Theil meiner Arbeit meine Resultate mitzutheilen.

Bei der praktischen Verarbeitung des Flugstaubs halte ich folgenden Weg für den zweckmässigsten und billigsten. Der Staub wird mit reinem Wasser ohne Zusatz einer Säure

oder eines Alkalis wiederholt gehörig ausgekocht, die klare braune Flüssigkeit in grosse Kolben filtrirt und erkalten gelassen. Man setzt dann nicht zu wenig starke Salzsäure zu und schüttelt jeden Kolben heftig. Bei thalliumärmeren Staubsorten entsteht vor dem Schütteln gar kein Niederschlag und man glaubt ein völlig werthloses Material vor sich zu haben, bis man nach längerem heftigen Bewegen zu seiner Ueberraschung plötzlich einen gar nicht unbeträchtlichen Niederschlag von käsigem Chlorthallium entstehen sieht. Warm zu fällen, ist nicht anzurathen, da der Niederschlag dann erst nach längerer Zeit entsteht und durch sein langes Vertheiltbleiben in der Flüssigkeit die Decantation erschwert. Nach der Fällung wird die rothbraun gewordene Flüssigkeit decantirt, der Niederschlag auf grosse Filter gebracht und mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis das zuerst stark gefärbte Waschwasser völlig ungefärbt abläuft. Die noch feuchten Niederschläge werden dann in einer grösseren Porcellanschale vereinigt und zunächst zur Entfernung des vielen überflüssigen Wassers im Sandbade zur Trockniss gebracht, dann mit dem doppelten Gewicht englischer Schwefelsäure übergossen und auf freiem Feuer völlig zur Trockniss verdampft. Im Anfang entsteht beim Zusatz der Schwefelsäure leicht eine braune Färbung der Masse; dieselbe rührt wahrscheinlich von einem sauren Chlorür her, wenn man nicht annehmen will, dass sich die Salzsäure in Gegenwart des leicht oxydirbaren Thalliumoxydulsalzes durch Schwefelsäure zersetzt (wie etwa Jod- und Bromwasserstoffsäure), und so Veranlassung zur vorübergehenden Bildung von Thalliumoxydsalz giebt. Jedenfalls entfärbt sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit wieder vollständig und die Schwefelsäure lässt sich, nachdem sämmtliche Salzsäure entwichen ist, ohne Verlust an Material abrauchen. Dampft man nicht völlig zur Trockniss ein und setzt dann wenig Wasser zu, so scheidet sich eine eiweissartig geronnene Masse von saurem schwefelsauren Thalliumoxydul aus, die erst durch längeres Kochen mit viel Wasser in Lösung zu bringen ist; dampft man dagegen vollständig zur Trockniss ab und erhitzt bis keine Schwefelsäure mehr entweicht, so löst sich der Rückstand

von einfach schwefelsaurem Thalliumoxydul verhältnissmässig leichter in viel Wasser, und kann dann in der später zu beschreibenden Weise zu metallischem Tl verarbeitet werden. Man könnte gegen die eben beschriebene Darstellungsweise zunächst einwenden, dass sie mit unvermeidlichen Verlusten von Chlorthallium verbunden sein müsste, da dasselbe in Wasser bei weitem nicht vollkommen unlöslich ist.

Darauf ist zu erwiedern, dass in der verhältnissmässig specifisch schweren wässerigen Lösung des Staubes bei Gegenwart von reichlich Eisenoxydsalz und überschüssiger Salzsäure das Chlorthallium wirklich fast vollkommen unlöslich ist, dass sich ferner auf andere Weise ohne ganz bedeutende Vermehrung der Kosten Tl aus der fraglichen Lösung schwer abscheiden lässt. Einerseits ist es nämlich fast unthunlich, sämmtliches Tl durch Zink aus dem wässerigen Decoct des Staubes zu fällen, da die reichliche Menge von arseniger Säure Veranlassung zur Bildung von enormen Mengen von Arsenwasserstoffgas giebt, ein Umstand, der gewiss keinem Chemiker besonders erfreulich ist, dann aber auch das Tl auf diese Weise nicht in metallischen Blättern, sondern in Gestalt eines schwarzen Pulvers, mit viel metallischem Arsen vermengt, ausgefällt wird und später ein ebenso complicirtes und Verlust bringendes Verfahren zu seiner Reinigung nothwendig macht, wie die directe Fällung mit Salzsäure; andrerseits lässt sich auch durch Jodkalium in der directen Lösung nicht zweckmässig operiren, da durch das Eisenoxydsalz eine grosse Menge freies Jod ausgeschieden wird und eine vorherige Reduction der Lösung mit schwefliger Säure, die nothwendig wäre, das Verfahren doch allzusehr complicirt machen würde. In das nach dem vorhergehenden Verfahren gewonnene Thalliumoxydul bringt man nun Streifen von Zinkblech und sieht bald, wie sich das ausgeschiedene metallische Tl in schönen breiten Blättern und glänzenden spitzen Nadeln auf demselben absetzt. War die Lösung nicht mehr sauer, so wird bei dem Process nur wenig Zink gelöst, kaum ein Sechstel von der Quantität des ausgeschiedenen Tl. Die ganze Ausscheidung des Tl ist in 10—15 Minuten beendet, die reichliche Thalliumschicht lässt sich von dem Zink unter

Wasser leicht ablösen und wie ein Papier von demselben aufrollen, so dass das Zink ohne bedeutendere anhaftende Mengen von Tl zurückbleibt. Erwähnenswerth ist es, dass das Tl auf der oberen Seite der Zinkstreifen sich meist in Nadeln mit einzelnen Blättern gemischt ablagert, während an der untern Seite fast immer nur breite stark glänzende Blätter auftreten, die etwas stärker am Zink zu haften pflegen. Enthielt die Flüssigkeit einen Ueberschuss an Säure und ist daher die Wirkung des Zinks von mehr oder weniger bedeutender Wasserstoffentwicklung begleitet, so hebt sich die Thalliumschicht schon kurz nach ihrer Entstehung von den Zinkplatten ab und wird durch die Gasblasen an die Oberfläche der Flüssigkeit gebracht; es ist dann weit schwerer, die nun folgende durchaus nothwendige Vereinigung des Metalls zu festen Massen vorzunehmen, wie in neutraler Flüssigkeit. Die abgeschiedenen Metallhäute werden zunächst mit der Hand unter Wasser vereinigt und möglichst stark gepresst, dann auf den Amboss gebracht und durch kräftige Hammerschläge zu festen Würfeln verarbeitet und so der grösste Theil der eingeschlossenen Flüssigkeit entfernt. Die so hergestellten Thalliumwürfel zeigen bereits den Schnitt und die sonstigen physikalischen Eigenschaften des reinen Metalls. Bringt man einen Würfel in die Nähe des Ohrs, so hört man noch lange Zeit nach dem Hämmern ein lautes Knistern und Singen in demselben. Ich schrieb diess Geräusch ursprünglich einer Molekularveränderung zu, überzeugte mich aber bald, dass die wirkliche Ursache das Eingeschlossensein von Blasen von H sei, die ausserordentlich fest an dem ausgeschiedenen krystallisirten Tl haften und sich nun aus dem festgeschmiedeten Würfel zu befreien suchen; wirklich bedeckt sich auch ein solcher Würfel, in reines Wasser gelegt, schon nach kurzer Zeit mit Gasperlchen, die zuweilen selbst in Schnüren aufsteigen; übrigens ist das ganze Geräusch ganz analog dem, was man in Kohlengruben, in denen häufig schlagende Wetter auftreten, beobachtet, und das ebenfalls dem Entweichen eingesperrten Kohlenwasserstoffgases aus der festen Kohle zugeschrieben wird. Die Thalliumwürfel lassen sich mit Leichtigkeit be-

hufs ihrer schliesslichen Reinigung umschmelzen und in Stangen giessen. Ich bediente mich zu diesem Zwecke einer sechskanäligen eisernen Höllensteinform. Der sorgfältig getrocknete Metallwürfel wurde in einen bedeckten kleinen Porcellantiegel gelegt und über einem gewöhnlichen Gasbrenner geschmolzen. Es bildet sich dabei nur wenig braunes Thalliumoxyd, welches aber hinreicht, alle fremden Bestandtheile in die Schlacke überzuführen, so dass ein *vollkommen chemisch reines Thallium* resultirt. Ich fand diese Methode weit zweckmässiger, als das Schmelzen im Wasserstoffstrom oder unter Cyankalium, zumal da der Verlust ausserordentlich unbedeutend und das gebildete Thalliumoxyd leicht wieder zu verwenden ist. Absolut nothwendig ist es aber, das durch Zink aus der Lösung reducirte Tl gut zu vereinigen und stark zu hämmern; wollte man es sofort schmelzen, so würde das an der Oberfläche bedeutend oxydirte Metall durch das gebildete kaustische und kohlensaure Thalliumoxydul der Schmelzung so lange Hindernisse in den Weg legen, bis sich der grösste Theil des Metalls oxydirt hätte. Das in Stangen gegossene Tl wird in reines destillirtes Wasser gebracht, worin es sofort spiegelblank wird. Besser ist es noch, um Gewichtsverluste zu vermeiden, dasselbe in eine gesättigte Auflösung von reinem oder kohlensaurem Thalliumoxydul zu bringen, die man leicht durch Behandlung von frisch gefälltem und gewaschenem Tl mit reinem Wasser sich verschaffen kann. Auf diese Weise bleibt es vollständig unverändert und zeigt nach Monaten noch denselben starken Glanz wie kurz nach dem Schmelzen.

Verbindungen des Thallium.

Indem ich mir vorbehalte, über einige Eigenschaften des metallischen Tl, sein spec. Gew., sein Aequivalent, sein Verhalten bei der Elektrolyse meine Beobachtungen später folgen zu lassen, werde ich jetzt zunächst das Verhalten des Tl und seine Verbindungen mit einfachen Körpern, soweit ich dieselben untersucht habe, beschreiben und erst dann zu den Sauerstoffsalzen des Tl übergehen.

Verbindungen des Thallium mit Schwefel.

Das Tl scheint sich mit dem Schwefel zu 2 genau charakterisirten Verbindungen vereinigen zu lassen und zwar 1 Tl mit 1 S und 1 Tl mit 3 S, ausserdem lassen sich auch eine Menge intermediäre Producte, aus Verbindungen der beiden Schwefelungsstufen bestehend erhalten, und gerade die letzteren zeichnen sich, ähnlich wie die entsprechenden Chlorverbindungen durch deutliches und schönes Krystallisirtsein besonders aus. Die Verbindung von 1 Tl mit 1 S entsteht, wenn ein neutrales Thalliumoxydulsalz mit Schwefelammonium gefällt wird, oder auch wenn man 1 Aeq. S mit 1 Aeq. Tl zusammenschmilzt. Die Schmelzung des getrockneten Schwefelammonium-Niederschlags gelingt ziemlich schwierig. Die Hitze eines gewöhnlichen Gasbrenners reicht dabei nicht aus und man muss das Gebläse zu Hülfe nehmen.

Die resultirende Substanz ist schwarz, glänzend, spröde und von blättrigem Gefüge; sie zeigt deutlich krystallinische Structur, ohne dass sich deutliche Krystalle erkennen lassen; durch Kochen mit Wasser erleidet sie keine Veränderung, durch verdünnte Schwefelsäure wird sie unter starker Entwickelung von HS zu schwefelsaurem Thalliumoxydul gelöst. Das Product der Schmelzung von 16 S mit 204 Tl zeigte genau dasselbe Verhalten und dieselben Eigenschaften; es hat sich durch die Analyse als mit demselben identisch gezeigt. Behufs der Analyse wurde die Substanz mit rauchender Salpetersäure behandelt; es schied sich zuerst etwas Schwefel ab, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit leicht löste. Nach dem Verdünnen wurde die Flüssigkeit mit salpetersaurem Baryt gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen, geglüht und gewogen. Ich fand hierbei die Beobachtung Werther's, dass sich Niederschläge schwer von thalliumhaltigen Flüssigkeiten befreien lassen, vollkommen bestätigt, das salpetersaure Thalliumoxydul haftete so ausserordentlich fest an dem schwefelsauren Baryt, dass erst nach wiederholtem Decantiren und stundenlangem Auswaschen mit kochendem Wasser das Ablaufwasser im Spectroskop nicht mehr auf Tl reagirte. Das Resultat der Analyse war folgendes:

1,328 Grm. Substanz gaben 0,706 schwefelsauren BaO,SO_3 0,0968 S, entsprechend 7,289 p.C.; die Berechnung der Formel von TlS (Aeq. des Tl = 204) verlangt 7,272 p.C.

Fällt man das sogenannte Thalliumsesquichlorid (in Wahrheit eine Verbindung von TlCl mit $TlCl_3$ in wechselnden Verhältnissen) mit Schwefelammonium, so erhält man einen braunschwarzen bis schwarzen Niederschlag, der nach dem Trocknen viel leichter zum Schmelzen zu bringen ist, wie TlS, die geschmolzene Masse krystallisirt deutlich in grossen, grauschwarzen, glänzenden, säulenförmigen Krystallen. Der Körper entwickelt in der Kälte fast gar nicht, jedenfalls nur sehr langsam durch verdünnte Schwefelsäure Schwefelwasserstoff, in der Wärme entwickelt sich das Gas langsam und in grossen Blasen. Aeusserlich ganz ähnliche Verbindungen entstehen, wenn man Tl mit mehr wie einem und weniger wie 3 Aeq. Schwefel zusammenschmilzt. Die Schmelzung erfolgt auch hier sehr leicht und liefert schön krystallisirte, aber verschieden zusammengesetzte Producte. Leitet man auf trocknes TlO_3 einen Strom von HS, so entzündet sich das letztere augenblicklich unter schwacher Explosion. Nimmt man die Operation im Rose'schen Reductionstiegel vor und erhitzt bis zum Schmelzen, so bildet sich ebenfalls ein dem oben beschriebenen ähnliches Product und nicht TlS_3. Das überschüssig entweichende Gas verbrennt dabei auch bei ganz langsamem Strom immer mit grüner Flamme. Ein orangenfarbenes Sulfid, wie Böttger es beschreibt, gelang mir auf keine Weise darzustellen. Kochte ich eine neutrale Thalliumoxydullösung mit unterschwefligsaurem Natron, so blieb sie völlig unverändert, wurde die Lösung angesäuert, so entstand eine weisse Trübung von ausgeschiedenem Schwefel, der sich nach dem Filtriren thalliumfrei erwies, in alkalischer Lösung entstand nach längerem Kochen ein schwarzes, krystallinisches Pulver von TlS. Die Lösung des sogenannten Sesquichlorids in heissem Wasser wurde durch unterschwefligsaures Natron auch in neutraler Lösung unter Schwefelabscheidung reducirt, bei Zusatz einer Base fiel ebenfalls wenig schwarzes Schwefelmetall. Eine TlO_3-Lösung endlich mit NaO,S_2O_2 behandelt, schied nur

mehr Schwefel ab, wurde aber ebenfalls selbst in alkalischer Lösung nie gelb oder roth gefällt. Das nach einer der vorher angegebenen Darstellungsweisen erhaltene krystallisirte Schwefelmetall war nicht constant zusammengesetzt, sondern bestand aus wechselnden Mengen $TlS + TlS_3$, wie verschiedene Analysen mit völlig gleich aussehendem, aber von verschiedenen Darstellungen herrührenden Material gezeigt haben. Die Analyse wurde auf dieselbe Weise wie die erste ausgeführt; das Resultat war folgendes:

1,230 Grm. Substanz gaben 1,096 BaO,SO_3, entsprechend 0,1504 S oder 12,227 p.C.

Die Zahlen führen auf die Formel $3TlS_3 + 5TlS$, welche verlangt

		Ber.	Gef.
4Tl	816	87,931	—
7S	112	12,069	12,227
	928	100,000	

Ein Material einer anderen Darstellung gab folgendes Resultat:

2,184 Grm. Substanz gaben 2,164 BaO,SO_3 entsprechend 0,2969 S oder 13,594 p.C., die Zahlen führen auf die Formel TlS_2 oder $TlS_3 + TlS$, welche verlangt 13,559 p.C.

		Ber.	Gef.
Tl	204	86,441	—
2S	32	13,559	13,594
	236	100,000	

Eine constante Schwefelungsstufe des Tl von der Formel TlS_3 habe ich bis jetzt nur erhalten, wenn ich Tl mit reichlich überschüssigem Schwefel zusammenschmolz und den überschüssigen Schwefel bei Luftabschluss verdampfte; das erhaltene Product ist vollständig amorph und bei gewöhnlicher Sommertemperatur weich und wie Pech zu Fäden ziehbar, dem amorphen Schwefel äusserst ähnlich, aber vollkommen schwarz.

Bei einer Temperatur unter 12° C. verwandelt es sich in eine harte, spröde, schwarze Masse von glasglänzendem Bruch, wie Obsidian oder Asphalt. Verdünnte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nur wenig ein, in der Wärme löst sie die Substanz allmählich und ohne Abscheidung von Schwefel. Mit

TlS zusammengeschmolzen, giebt sie ein krystallisirendes Schwefelmetall von dem Aussehen der eben erwähnten intermediären Producte. Durch Schwefelkohlenstoff lässt sich weder aus dieser noch aus den intermediären Schwefelungsstufen Schwefel ausziehen. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,860 Grm. Substanz gaben 1,228 BaO,SO_3, entsprechend 0,168 Schwefel oder 19,534 p.C.

Die Berechnung der Formel TlS_3 verlangt 19,048 p.C. S.

Das Verhalten einer TlO_3-Lösung bei Gegenwart von Ammoniaksalzen gegen Schwefelammonium werde ich später anzugeben Gelegenheit haben. Alle Schwefelverbindungen des Tl werden beim Glühen im Wasserstoffstrom zersetzt; die unter 2 und 3 geben auch beim Erhitzen in der zugeschmolzenen Glasröhre einen Schwefelring.

Verbindungen des Thallium mit Selen.

Das Tl kann sich mit dem Selen ebenfalls in verschiedenen Verhältnissen verbinden. Ich habe diese Verbindungen bis jetzt nur durch directe Vereinigung der beiden Körper dargestellt, zweifle aber nicht, dass sie auch durch Fällung von Thalliumsalzen durch Selenalkalien herzustellen sind. 1 Aeq. Se mit 1 Aeq. Tl vereinigt sich leicht, aber ohne Feuererscheinung. Das Product schmilzt schon bei ziemlich niedriger Temperatur und zieht sich beim Erstarren sehr stark zusammen, so dass die Masse beim Umkehren des erkalteten Tiegels herausfällt. Es ist schwarz, von schlackig blasiger Beschaffenheit, hart, spröde und ohne krystallinische Textur; die frischen muschligen Bruchflächen zeigen äusserst lebhaften Metallglanz, dann sofort schön gelbe, violette und blaue Anlauffarben; längere Zeit an der Luft aufbewahrt, wird der Körper missfarbig grau. Gegen Wasser verhält er sich indifferent.

Von verdünnter Schwefelsäure wird er in der Kälte kaum angegriffen, in der Wärme löst er sich langsam unter Selenwasserstoffentwickelung. Schmilzt man Tl mit mehr wie 1 und weniger wie 3 Aeq. Se zusammen, so erfolgt die Vereinigung mit grosser Lebhaftigkeit. Die geschmolzene Masse,

die sich ebenfalls beim Erkalten zusammenzieht, ist grauschwarz und krystallisirt in strahlig gruppirten schön säulenförmigen Krystallen; sie ist im äusseren Ansehen dem Spiessglanz sehr ähnlich und zeigt keine Anlauffarben, im Gegentheil halten sich die glänzenden Krystallflächen sehr lange unverändert an der Luft. Von verdünnter SO_3 wird diese Verbindung selbst bei längerem Kochen gar nicht angegriffen; concentrirte SO_3 wirkt in der Kälte sehr wenig oder gar nicht ein, in der Wärme entwickelt sich SO_2, rothes Se scheidet sich ab und die Flüssigkeit färbt sich grün. Ich habe bis jetzt keine bestimmt charakterisirte Verbindung $TlSe_3$ erhalten können. Schmilzt man Tl mit überschüssigem Se, so ist es fast nicht möglich, den Ueberschuss vollständig abzurauchen; es entstehen dann Verbindungen, die lagenweise im Ansehen verschieden sind und bei denen man nicht sicher ist, ob nicht freies, ebenfalls krystallinisch erstarrendes Se mit vorhanden ist.

Thallium und Phosphor.

Bis jetzt ist es mir nicht gelungen, eine bestimmte Verbindung von Phosphor und Thallium darzustellen. Da Lamy angeführt hatte, das Tl vereinige sich direct mit P, so versuchte ich zuerst, die äquivalenten Mengen der beiden Elemente durch Schmelzen im wohlverschlossenen Tiegel zu vereinigen. Nachdem ich die Substanzen etwa 20 Minuten lang über der directen Gasflamme erhitzt und den Tiegel völlig hatte erkalten lassen, öffnete ich denselben, worauf sofort die ganze Masse anfing zu brennen und den Tiegel mit einer schneeartigen Substanz, in der sich gelbbraune Flecken zeigten, füllte. Jeder neue Versuch, den nun ganz kalten Tiegel zu öffnen, hatte denselben Erfolg, selbst am folgenden Morgen fing die Masse beim Luftzutritt sofort zu rauchen und nach wenigen Augenblicken mit Flamme zu brennen an. Ich glaubte, in dem Phosphorthallium eine selbstentzündliche Substanz gefunden zu haben, fand aber nach vorsichtiger Wegräumung der weiss und bräunlichen Masse, die nur Spuren von Tl und wesentlich Phosphorsäure enthielt, dass das angewandte Tl selbst gar nicht angegriffen war und selbst an

der Oberfläche kein Phosphorthallium gebildet hatte. Es löste sich vollständig und ruhig in verdünnter SO_3, ohne Phosphorwasserstoffgas zu entwickeln und ohne phosphorsaures Salz zu bilden. Die grosse Leichtentzündlichkeit des im Tiegel verbliebenen P hatte also wahrscheinlich nur ihren Grund in einer geringen Verunreinigung desselben mit Tl oder einer Oxydationsstufe desselben. Ebensowenig führte ein zweiter Versuch zum Ziel, bei dem ich kleine Stückchen Phosphor in geschmolzenes Tl eintrug. Die Masse wurde unter Verbrennung des P explosionsartig herausgeschleudert und das Tl hatte keine Spur P aufgenommen. Auch in einem Strom von CO_2 gelang es mir nicht Tl und P direct zu vereinigen.

Ich versuchte nunmehr phosphorsaures Thalliumoxydul durch Kohle zu reduciren und wählte zu diesem Zweck das basische Salz $3TlO.PO_5$, dessen Darstellungsweise ich später angeben werde. Das Salz wurde mit feingepulverter Holzkohle innig gemengt und im verschlossenen Tiegel zuerst über der gewöhnlichen Gasflamme und zuletzt über dem Gebläse erhitzt. Das schwarze Pulver sah völlig unverändert aus und entwickelte weder mit Wasser noch selbst beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren Phosphorwasserstoffgas; war also hier ein Phosphorthallium entstanden, so musste dasselbe äusserst schwer durch Säuren zersetzbar sein, und konnte in dem Gemenge mit Kohle nicht nachgewiesen werden. Dasselbe dreibasisch phosphorsaure Salz erhitzte ich in einem Strom von reinem H. Das Salz schmolz zunächst zu einer gelblichen Flüssigkeit, die sich allmählich dunkler und schliesslich fast schwarz färbte. Phosphorwasserstoffgas wurde weder hierbei noch bei der späteren Behandlung des schwarzen Inhalts der Kugelröhre mit Salzsäure entwickelt; letztere färbte das Product sofort weiss durch Abscheidung von Chlorthallium, ohne überhaupt ein Gas zu entwickeln. Durch molybdänsaures Ammoniak liess sich in der Flüssigkeit viel unzersetzte Phosphorsäure nachweisen. Mit Sicherheit steht also die Existenz eines Phosphorthalliums noch nicht fest; ich beabsichtige noch zu versuchen, ob sich ein solches durch Ueberleiten von Phosphordampf

über geschmolzenes Tl oder durch Einwirkung von Phosphorwasserstoffgas auf die Oxyde des Tl oder auf Chlorthallium wird darstellen lassen.

Die Verbindungen des Tl mit den Halogenen wollen wir bei den entsprechenden Sauerstoffverbindungen mit abhandeln.

Thallium und Arsen.

Gleiche Aequivalente Tl und As vereinigen sich beim Schmelzen sehr leicht; die geschmolzene Masse entwickelt anhaltend Arsendampf und im obern Theil des Tiegels setzt sich sublimirtes Arsen ab.

Die Legirung krystallisirt deutlich und die schwarzgrau glänzenden Krystallflächen laufen an der Luft nicht an. Ausserdem ist die Legirung sehr weich und leicht mit dem Messer zu schneiden. Die frische Schnittfläche ist silberweiss, läuft aber bald an der Luft messinggelb und dann blau an. Behandelt man die Legirung mit verdünnter SO_3, so entwickelt sie reichlich und schon in der Kälte Arsenwasserstoff; es scheidet sich dabei ein dunkelbraunes Pulver, entweder aus metallischem As oder aus festem Arsenwasserstoff bestehend ab. Tl mit wenig (2—3 p.C.) As verhält sich geschmolzen ganz wie reines Tl; es ist weich, leicht zu schneiden und läuft an der Luft rasch an.

Thallium und Antimon.

Gleiche Aequivalente schmelzen leicht zusammen. Die Legirung ist äusserst hart, krystallinisch, von grauem Bruch und spröde, letzteres aber weniger wie Antimon. Mit verdünnter SO_3 entwickelt sie schon in der Kälte leicht Antimonwasserstoffgas, an seinem Geruch und an seinem Verhalten zu Metallsalzen zu erkennen.

Thallium und Zink.

Gleiche Aequivalente durch Schmelzen vereinigt, erstarren über dem Siedepunkt des Quecksilbers. Die Legirung haftet ziemlich fest am Tiegel (zieht sich also beim Erstarren im Gegensatz zu andern Thalliumlegirungen nicht sehr zusammen). Sie ist weich wie Tl, leicht mit dem Messer

zu schneiden. Gegossene Stangen knirschen beim Biegen wie Zink. Verdünnte SO_3 löst die Legirung leicht und vollständig unter Entwickelung von H.

Thallium und Cadmium.

Gleiche Aequivalente zeigen geschmolzen einen Erstarrungspunkt von 184° C. Die Legirung ist feinkörnig krystallinisch, silberweiss und mit dem Messer zu schneiden, doch härter wie TlZn. Mit verdünnter SO_3 entwickelt sie, schwerer wie dieses, H, löst sich aber doch ganz auf.

Thallium und Wismuth.

Gleiche Aequivalente schmelzen leicht zusammen und erstarren bei 170° C. zu röthlich grauen Krystallen. Die Legirung ist weich, auf frischen Schnittflächen silberglänzend und gelbanlaufend. Eine Legirung von 6 Th. Tl, 6 Th. Bi und 1 Th. Cd erstarrt bei 134° C., sie zeigt beim Ausgiessen der geschmolzenen Masse die prachtvollsten Anlauffarben in gelb, blau und purpurviolett, ist hart und spröde, im frischen Bruch hellgrau und feinkörnig krystallinisch. Die Legirung von Tl und Bi entwickelt mit verdünnter SO_3 langsam, in der Wärme rascher Wasserstoffgas.

Thallium und Blei.

In gleichen Aequivalenten zusammengeschmolzen bilden sie eine sehr weiche Legirung von der Farbe des Pb; sie ist nicht krystallinisch und haftet äusserst fest am Tiegel. Der Erstarrungspunkt liegt über 250° C. Verdünnte SO_3 greift darin nur das Tl an und entwickelt H. Salpetersäure löst sie leicht und vollständig. Eine Legirung von 6 Th. Bi, 6 Th. Pb, 1 Th. Tl erstarrt bei 130° C. Sie ist stark glänzend, etwas krystallinisch; etwas härter wie die Legirung von Tl, Bi und Cd.

Thallium und Zinn.

Die Legirung von gleichen Aequivalenten beider Metalle ist schwer schmelzbar, weiss, ziemlich wenig ductil, mit dem Messer schwer zu schneiden, auf frischen Schnittflächen auch nach längerer Zeit nicht anlaufend und nicht spröde. Mit

verdünnter SO_3 entwickelt sie selbst in der Wärme sehr langsam Wasserstoff.

Eine Legirung von 2 Bi, 1 Tl, 1 Sn (Rose's Gemisch, aber statt des Pb Tl) erstarrt bei 115° C. Die Legirung zieht sich beim Erstarren stark zusammen, ist ziemlich hart, hellgrau bis weiss und feinkörnig krystallinisch.

Thallium und Kupfer.

Gleiche Aequivalente vereinigen sich unter Borax erst bei beginnender Weissgluth. Die Legirung ist lichtmessinggelb, weich, mit dem Messer zu schneiden und auf frischen Schnittflächen gelb bis röthlichgelb anlaufend. Verdünnte SO_3 greift darin nur Tl an. Wenig concentrirte NO_5 löst sie leicht und vollständig mit blauer Farbe, während sich Krystalle des schwerlöslichen salpetersauren Thalliumoxyduls ausscheiden.

Thallium und Quecksilber.

Das Amalgam wurde neulich schon von Regnault untersucht, der fand, dass es sich elektropositiv gegen Tl verhielt. Ich fand, dass gleiche Aequivalente Tl und Hg sich ziemlich leicht vereinigen und ein leichtschmierendes Amalgam von butterweicher Consistenz bilden; dasselbe bleibt an der Luft völlig unverändert.

Thallium und Aluminium.

Gleiche Aequivalente der Metalle schmelzen unter Borax erst in der Weissgluth. Die Legirung ist zäh, zerreissbar und nicht krystallinisch; sie ist sehr weich, noch leichter wie reines Tl mit dem Messer zu schneiden. Beim Erhitzen unter Luftzutritt entzündet es sich nicht, sondern oxydirt sich allmählich zu einem braunen Product, welches Thalliumoxyd (TlO_3) und Thonerde enthält. Verdünnte SO_3 greift es nur schwierig an.

Thallium und Magnesium.

Die Legirung wurde auf meine Veranlassung und durch die Vermittelung des Herrn Schering hier in einer grösseren englischen Magnesiumfabrik hergestellt und zu Drath gezogen.

Ich beabsichtigte damit womöglich ein sehr intensiv grün brennendes Material zu erzielen, das vielleicht technisch benutzbar gewesen wäre. Der Draht aus 50 p.C. Tl und 50 p.C. Mg bestehend, entzündete sich an der Flamme ziemlich leicht und brannte vollständig mit der Farbe des gewöhnlichen Magnesiumdrahtes weiter. Er verbreitete beim Brennen einen dicken schwarzen Rauch von TlO_3 und hinterliess ein weisses Magnesiaskelet. Uebrigens ist die Legirung an der Luft weit weniger haltbar, wie reines Mg; sie wird missfarbig grau und bedeckt sich mit feuchtem, ätzenden Thalliumoxydul.

Thallium und Natrium.

Gleiche Aequivalente beider Metalle vereinigen sich im bedeckten Tiegel in der Wärme leicht, aber ohne Feuererscheinung. Die Legirung ist deutlich krystallisirt und silberweiss glänzend; an der Luft zerfliesst sie äusserst leicht zu einer ausserordentlich ätzenden und die Haut stark corrodirenden Flüssigkeit von Thalliumoxydulnatron. In Wasser geworfen findet stürmische Wasserstoffentwickelung statt. Einige Mal verpufften die Gasblasen mit gelber Flamme ohne entzündet zu sein, wahrscheinlich weil etwas unverbunden gebliebenes Natrium an der Oberfläche des Wassers sich abgelöst hatte und durch die durch die aufsteigenden Gasblasen hervorgebrachte Reibung entzündet worden war. Die Legirung lässt sich übrigens unter Steinöl aufbewahren, ohne dass die Krystallflächen anlaufen, während reines Tl von Steinöl ziemlich stark angegriffen wird.

Thallium und Kalium.

Die Vereinigung der beiden Metalle erfolgte unter schwacher Feuererscheinung. Im Uebrigen verhält sich die Legirung fast vollständig wie TlNa. Sie zerfliesst ebenso an der Luft und ist entschieden krystallinisch. Auch diese Verbindung zersetzt kaltes Wasser mit grosser Heftigkeit. Unter Steinöl aufbewahrt läuft sie rasch an und ertheilt demselben eine dunkelbraune Färbung.

Wenn auch bis jetzt noch von keiner dieser Legirungen eine directe technische Anwendung zu hoffen steht, so bleibt doch zu untersuchen, ob nicht kleine Thalliumzusätze zu gewissen Metallcompositionen von Vortheil sein könnten, namentlich da sich gezeigt hat, dass Tl allen Metallen, denen es zugesetzt wird, eine bei weitem grössere Weichheit und namentlich Ductilität verleiht. Ausserdem ist vielleicht das Thalliumamalgam zum Bestreichen der Reibzeuge bei Elektrisirmaschinen zu verwenden.

Bevor ich zur Beschreibung der von mir dargestellten Thalliumoxydul- und Thalliumoxydsalze übergehe, will ich das Verhalten beider gegen die wichtigsten Reagentien zusammenstellen und kurz die in den meisten Fällen brauchbaren analytischen Bestimmungsmethoden angeben.

Verhalten der Thalliumoxydulsalze.

Gegen Ammoniak: Keine Fällung.

Gegen HS: Keine Fällung.

Gegen NH_4S,HS: Schwarze Fällung von Einfachschwefelthallium.

Gegen HCl: Weisse käsige Fällung von Chlorthallium, in Ammoniak und Salpetersäure schwer löslich.

Gegen Jodkalium: Gelbe Fällung von Jodthallium, sehr schwer löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels in verdünnten alkalischen und sauren Lösungen, etwas leichter in reinem Wasser.

Gegen phosphorsaures Natron: Keine Fällung, bei Zusatz einiger Tropfen Ammoniak entsteht nach kurzer Zeit eine Krystallausscheidung, die sich rasch vermehrt und sehr bald das ganze Gefäss mit einem dicken Brei nadelförmiger Krystalle von $3TlO,PO_5$ füllt; der Niederschlag ist in der geringsten Menge von Ammoniaksalzen leicht löslich.

Gegen Cyankalium: Keine Fällung.

Gegen Rhodankalium: Weisser käsiger Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels beim Kochen löslich, aus der Lösung scheiden sich grosse Krystalle des Doppelsalzes aus.

Gegen Ferrocyankalium, Ferridcyankalium, Nitroprussidnatrium: Keine Fällung.

Gegen chromsaures und saures chromsaures Kali: Gelbrothe Fällung von chromsaurem Thalliumoxydul, in Essigsäure und Ammoniak unlöslich, durch HCl mit grüner Farbe und weissem Bodensatz gelöst.

Alle Thalliumoxydullösungen gehen durch Kochen mit Königswasser leicht und ganz vollständig in Oxydlösungen über. Salpetersäure allein bewirkt gar keine Oxydation. Rauchende Salpetersäure oxydirt nach Maassgabe ihres Gehalts an salpetriger Säure.

Verhalten der Thalliumoxydlösungen.

Gegen Ammoniak: Neutrale Thalliumoxydlösungen werden durch Ammoniak vollständig gefällt; der braune Niederschlag besteht aus TlO_3. Ammoniaksalze lösen denselben vollständig auf. Setzt man zu einem durch Ammoniak gefällten Thalliumoxydsalz HCl bis zur Lösung des Niederschlags, dann wieder Ammoniak und von Neuem HCl, so fällt nun durch Ammoniak ein schneeweisses, schweres, sandiges Krystallpulver, aus $TlO_3,3NH_3$ bestehend, durch viel Wasser wird die Verbindung vollständig unter Abscheidung von braunem Thalliumoxyd zersetzt, mit Alkohol dagegen lässt sie sich auswaschen und unzersetzt bei 100° C. trocknen.

Gegen HS: Die Lösung wird durch Schwefelausscheidung getrübt und zu Oxydulsalz reducirt.

Gegen NH_4S,HS: Die neutrale Lösung wird wie durch Ammoniak braun gefällt. Die Lösung des Ammoniaksalzes $TlO_3,3NH_3$ giebt durch Schwefelammonium nur eine Trübung, die sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder zu lösen scheint.

Gegen HCl: Keine Reaction.

Gegen Jodkalium: Es wird gelbes Jodthallium gefällt und gleichzeitig freies Jod ausgeschieden; in concentrirten Lösungen erscheint die Fällung schwarz, Schwefelkohlenstoff löst aus dem Niederschlag Jod mit violetter Farbe auf und hinterlässt gelbes Schwefelthallium.

Gegen phosphorsaures Natron: Voluminöser, gelblich weisser Niederschlag, beim Kochen unter Abscheidung von braunem Thalliumoxyd zersetzt.

Gegen Cyankalium: Keine Reaction.

Gegen Rhodankalium: Gelber Niederschlag, aus der braunroth gewordenen Flüssigkeit sich langsam absetzend; in stark saurer Lösung stürmische Gasentwickelung unter Entwickelung von schwefliger Säure und Blausäure. Schliesslich derselbe gelbe Niederschlag.

Gegen Ferrocyankalium: Gelber Niederschlag mit einem Stich ins Grünliche, in verdünnter NO_5 und in Ammoniak unlöslich.

Gegen Ferridcyankalium: In verdünnten Lösungen keine Reaction.

Gegen Nitroprussidnatrium: Keine Reaction.

Gegen chromsaures und saures chromsaures Kali: Dunkelgelbrother Niederschlag, erst nach längerer Zeit und in verdünnten Lösungen gar nicht entstehend.

Gegen Oxalsäure: In concentrirter Lösung Niederschlag von schwerem, weissen Krystallpulver.

Gegen Eisenvitriol: Die Lösung des Chlorides $TlCl_3$ wird beim Kochen langsam reducirt; lässt man sie, bevor die Reduction vollständig vollendet ist, erkalten, so scheiden sich perlmutterglänzende, gelbe Blätter einer Verbindung von TlCl mit $TlCl_3$ aus. Beim längeren Kochen mit grossem Ueberschuss wird sie vollständig zu TlCl reducirt.

Gegen Zinnchlorür: Reduction und weisse Fällung von TlCl.

Zur quantitativen Bestimmung des Tl sind verschiedene Verbindungen desselben geeignet. Man kann dasselbe wägen als Thalliumoxyd (TlO_3), als schwefelsaures Thalliumoxydul, als Jodthallium, als Thalliumplatinchlorid und als chromsaures Thalliumoxydul. Für die sicherste und in den meisten Fällen anwendbare Bestimmung halte ich die Wägung als schwefelsaures Thalliumoxydul; sie ist überall anwendbar, wo man das Tl aus seinen Verbindungen durch NH_4S,HS abscheiden kann; man braucht nur den Schwefelammoniumniederschlag nebst der Asche des Filters, bei dessen vorsichtiger Verkohlung und Einäscherung unter Mitwirkung von rauchender Salpetersäure nichts verloren geht, mit starker

NO_5 unter Zusatz einiger Tropfen concentrirter SO_3 im gewogenen Platintiegel zu verdampfen und längere Zeit zu glühen. Das schwefelsaure Thalliumoxydul ändert selbst bei stundenlangem Glühen im Platintiegel sein Gewicht fast gar nicht und giebt bei der Bestimmung ausserordentlich scharfe Resultate. Die Bestimmung als Jodthallium ist ebenfalls häufig indicirt; dieselbe ist bei genügender Vorsicht hinreichend genau, hat nur den Uebelstand, dass das Jodthallium in reinem Wasser erheblich leichter löslich ist wie in Jodkaliumlösung und dass daher bei längerem Auswaschen des Niederschlags sich schliesslich das Filtrat fast immer trübt. Man kann diesen Uebelstand theilweise vermeiden durch Zusatz einiger Tropfen Essigsäure zum Waschwasser. In schwach essigsaurer Lösung ist das Jodthallium unlöslicher wie in reinem Wasser. Bei der Bestimmung als Thalliumoxyd (TlO_3) habe ich selten genaue Resultate erhalten, sei es nun, dass dasselbe, wie Werther angiebt, sich beim scharfen Trocknen theilweise reducirt oder dass es das letzte Atom Wasser hartnäckig festhält. Die Bestimmung als chromsaures Thalliumoxydul lässt sich ebenfalls häufig anwenden und giebt bei gehöriger Vorsicht hinreichend scharfe Resultate. Die Fällung muss in neutraler, schwach essigsaurer oder schwach ammoniakalischer Lösung geschehen, auch ganz verdünnte NO_5 beeinträchtigt dieselbe nicht. Das chromsaure Thalliumoxydul lässt sich unzersetzt schmelzen und zeigt in geschmolzenem Zustand ein sehr constantes Gewicht. Sind keine Kali- oder Ammoniaksalze vorhanden, so ist die Bestimmung als Thalliumplatinchlorid sehr genau. Man braucht hier von der Schwerlöslichkeit des Chlorthalliums nichts zu fürchten, da sogar trocknes Chlorthallium beim Uebergiessen mit überschüssigem $PtCl_2$ vollständig in Thalliumplatinchlorid übergeht, wie die mikroskopische Untersuchung des Niederschlags leicht zeigt. Die Trennung des Tl von den verschiedenen Körpern werde ich bei der Analyse der entsprechenden Verbindungen mit angeben.

(Fortsetzung folgt.)

XV.

Ueber die Zersetzung der schwefelsauren Salze bei hoher Temperatur.

Von

Boussingault.

(Compt. rend. t. 64, p. 1160.)

Man ist allgemein der Ansicht, dass die schwefelsauren Salze der alkalischen Erden durch die Einwirkung der Rothglühhitze nicht zersetzt werden. In Nachstehendem aber werde ich Versuche anführen, die beweisen, dass diese Annahme nicht vollständig richtig ist. So wird z. B. schwefelsaurer Kalk schon bei einer Temperatur zersetzt, die wenig höher als die ist, bei welcher der kohlensaure Kalk die Kohlensäure abgiebt. Ebenso wird durch starkes Erhitzen die Schwefelsäure aus ihren Verbindungen mit Magnesia, Bleioxyd, Strontian und Baryt ausgetrieben. Hierbei ist eine höhere Temperatur erforderlich als die, bei welcher die freie Schwefelsäure in Sauerstoff und schweflige Säure zerlegt wird.

Bei meinen Versuchen bediente ich mich theils des Bunsen'schen Gasgebläses, theils wendete ich den Schloesing'schen Ofen an, mit welchem letzteren man die Temperatur des schmelzenden Eisens erreichen kann.

Die schwefelsauren Salze wurden in kleinen Platintiegeln erhitzt, die entweder mit einem blos aufgelegten oder mit einem übergreifenden Deckel verschlossen waren. Ich führe diess deshalb an, weil es schien, dass bei der Zersetzung gewisser Sulfate der Zutritt und die Erneuerung der Luft, ebenso wie bei der Verflüchtigung der schwefelsauren Alkalien, von bedeutendem Einfluss ist.

Schwefelsaurer Kalk. Zu den Versuchen wurde reiner Gypsspath verwendet.

I. 0,500 Grm. wurden 20 Minuten vor dem Gasgebläse erhitzt und gaben

Kalk . . .	0,163 Grm.
Berechnet . .	0,1628 „

Das Sulfat war zuvor geschmolzen.

Beim Zusatz von wenig Wasser erhitzte sich der Kalk. Die Lösung in Salzsäure wurde durch Chlorbaryum nicht getrübt.

II. 2 Grm. schwefelsaurer Kalk, die berechnet 0,6512 Grm. Kalk enthielten, wurden im Schloesing'schen Apparat erhitzt.

Nach 10 Minuten langem Erhitzen wog der Rückstand 0,700 Grm.
Nach abermals 10 Minuten Erhitzung . . . . . 0,652 „

Das Product war ebenso wie im ersten Versuche reiner Kalk.

Schwefelsaure Magnesia. Gay-Lussac hat beobachtet, dass wenn man schwefelsaure Magnesia bis zur Kirschrothgluth erhitzt, dieselbe nach dem Auflösen immer Flocken von Magnesia hinterlässt und glaubte, dass diese Menge constant sei. Das Folgende zeigt, dass die letztere Annahme nicht richtig ist.

I. Es wurden vor dem Gasgebläse erhitzt

Schwefelsaure Magnesia	0,500 Grm.
Der Rückstand wog . .	0,167 „
Berechnet	0,1667 „

In der salzsauren Lösung der Magnesia liess sich keine Schwefelsäure nachweisen.

II. 0,304 Grm. schwefelsaure Magnesia wurde vor dem Gebläse bei offenem Tiegel erhitzt. Die Substanz schmolz zuerst, blähte sich durch entweichendes Gas auf und wurde dann wieder dicht. Nachdem der Tiegel $^1/_4$ Stunde bei Weissgluth erhitzt worden war, wog der Rückstand 0,101 Grm., während die berechnete Menge 0,1013 Grm. war.

Die erhaltene Magnesia war frei von Schwefelsäure.

III. 1,971 Grm. wurden im Schloesing'schen Apparat bei offenem Tiegel erhitzt. Nach 8 Minuten wog der Rückstand 0,654 Grm., während die Berechnung 0,6569 Grm. fordert.

Die hierbei erhaltene Magnesia war zusammen gesintert und nahm nur langsam Wasser auf.

Durch verdünnte Salzsäure wurde sie gelöst. Die Lösung war frei von Schwefelsäure. Die langsame Wasseraufnahme der Magnesia rührt jedenfalls von der hohen Temperatur her, der sie ausgesetzt war. Die Temperatur war höher als die

des schmelzenden Eisens, denn eine von den eisernen Stützen, welche den Platintiegel trugen, schmolz durch.

Schwefelsaurer Strontian.

I. 0,400 Grm. enthaltend 0,2257 Grm. Strontian, wurden 10 Minuten im Schloesing'schen Apparat erhitzt. Der Rückstand wog 0,247 Grm., nach 20 Minuten weiterem Erhitzen 0,226 Grm., diess ist zufällig die berechnete Menge. Nach abermaligem Erhitzen wog der Tiegel 0,219 Grm. und bei weiterem Erhitzen 0,216 Grm. Es hatten nach halbstündigem Glühen 0,226 Grm. 0,01 Grm. verloren. Dieser Verlust rührt von dem Verdampfen eines Theils des Strontians her. Der Rückstand war grünlich, gesintert und erhitzte sich beim Befeuchten mit Wasser stark. Die salzsaure Lösung enthielt keine Spur von Schwefelsäure.

II. 0,421 Grm. schwefelsaurer Strontian wurden 10 Minuten lang erhitzt.

Der Rüchstand wog . . . 0,403 Grm.
Nach 15 Minuten Erhitzung 0,220 „ ,

also fast 0,02 Grm. weniger als die Berechnung fordert.

Der Strontian war krystallinisch, mit einem Stich ins Grünliche. Der Platintiegel war schwach angegriffen. Die salzsaure Lösung zeigte durch eine schwache Gelbfärbung die Gegenwart des Platins. Sie war frei von Schwefelsäure. Die 0,02 Grm. Verlust sind demnach der Verflüchtigung des Strontians zuzuschreiben, wie auch folgender Versuch zeigt.

III. Salpetersaurer Strontian wurde in einem Platintiegel erhitzt.

		Verlust
Der Strontian wog	0,350 Grm.	—
Nach 20 Minuten starkem Erhitzen	0,340 „	0,010
„ 15 „ „ „	0,338 „	0,002
„ 15 „ „ „	0,325 „	0,013
„ 15 „ „ „	0,318 „	0,007
„ 15 „ „ „	0,300 „	0,018
„ 15 „ „ „	0,294 „	0,006
		0,056

In $1^1/_2$ Stunde war demnach 0,056 Grm. Strontian verflüchtigt worden. Macht man die Flamme reducirend, was bei dem Schloesing'schen Apparate geschehen kann, so färbte sich die Flamme purpurroth.

Man sieht hieraus, dass bei der Temperatur des schmelzenden Eisens der schwefelsaure Strontian zersetzt wird. Wenn man hierbei nicht die berechnete Menge Strontian erhält, so rührt diess davon her, dass die Temperatur, bei welcher die Schwefelsäure aus dem Strontiansalz entweicht, sehr nahe mit der zusammenfällt, bei welcher der Strontian verflüchtigt wird, entweder weil er an sich flüchtig ist oder weil er durch die brennbaren Gase reducirt wird.

Schwefelsaurer Baryt. Es wurde bald natürlicher, bald künstlicher schwefelsaurer Baryt angewendet.

I. 0,500 Grm. wurden eine halbe Stunde vor dem Gasgebläse erhitzt; der Rückstand wog 0,483 Grm. Wäre die ganze Säure ausgetrieben worden, so würde man 0,3283 Grm. erhalten haben. Das auf den Rückstand gegossene Wasser zeigte alkalische Reaction und Salzsäure zog Baryt aus.

II. Im Schloesing'schen Apparat gaben 0,193 Grm. künstlicher schwefelsaurer Baryt statt 0,1267 Grm. nach 27 Minuten langem Erhitzen 0,113 Grm.

Der am Boden des Tiegels befindliche Baryt war geschmolzen und krystallinisch. Durch die Flüchtigkeit des Baryts hatte man demnach einen Verlust von 0,014 Grm., wie auch durch folgenden Versuch bewiesen wird. Derselbe Tiegel wurde weitere 15 Minuten erhitzt. Der Rückstand wog dann 0,070 Grm.; der Inhalt hatte also 0,043 Grm. verloren. Die innere Wand des Tiegels war mit röthlich gefärbten metallischen Punkten besetzt, wahrscheinlich von einer Legirung aus Baryum und Platin herrührend, und zeigte kleine Gruppen von Barytkrystallen. Der Baryt löste ich in verdünnter Salzsäure leicht auf. Die Lösung zeigte, weil platinhaltig, eine gelbe Farbe. Der Tiegel war sehr stark angegriffen.

Noch 3 andere Versuche gaben übereinstimmende Resultate. Hieraus folgt, dass bei der Temperatur des schmelzenden Eisens der schwefelsaure Baryt die Säure vollständig verliert und dass in ähnlicher Weise, wie bei dem schwefelsauren Strontian ein Theil des Baryts verschwindet.

Schwefelsaures Bleioxyd. Diess Salz wurde durch Fällen einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit schwefelsaurem

Ammoniak bereitet. Der getrocknete Niederschlag bis zum Dunkelrothglühen erhitzt. Vor dem Gasgebläse bei offnem Platintiegel zur Weissgluth erhitzt, gaben

0,310 schwefelsaures Bleioxyd enthaltend		0,2282	Grm. PbO.
Nach 10 Minuten Feuer		0,253	„
„ 10 „	„	0,234	„
„ 10 „	„	0,225	„

Das Sulfat schmilzt und stösst leichte Dämpfe aus. Bald darauf zeigt sich das Entweichen der Säure durch ein Aufwallen der Masse. Beim Erkalten findet man das Oxyd als farblose krystallinische Masse. Der Platintiegel wird nicht angegriffen.

Schwefelsaures Bleioxyd wird also bei einer Temperatur weit unter der des schmelzenden Eisens zersetzt.

Berthier hat nachgewiesen, dass schwefelsaures Bleioxyd mit soviel Kohle als zur Umwandlung der Schwefelsäure in schweflige Säure erforderlich ist, gemengt, beim Erhitzen reines Bleioxyd giebt. Man sieht aber, dass auch ohne die Kohle bei genügend hoher Temperatur die Umwandlung vor sich geht.

Schwefelsaures Thalliumoxydul. Derselbe Versuch wie mit schwefelsaurem Bleioxyd wurde mit 0,321 Grm. dieses Salzes angestellt, aber schon nach 20 Minuten langem Erhitzen hatte sich diese Menge vollständig verflüchtigt.

Schwefelsaure Alkalien. Erhitzt man die schwefelsauren Salze von Kali und Natron bis zur Weissgluth, so verflüchtigen sie sich; bei der Temperatur des schmelzenden Eisens geht dieses Verdampfen unter Aufwallen der geschmolzenen Massen sehr schnell vor sich. Es ist mir jedoch nicht gelungen, hierbei ein Entweichen von Schwefelsäure mit Bestimmtheit nachzuweisen.

Schwefelsaures Natron. Wasserfreies schwefelsaures Natron wurde 15 Minuten in einem bedeckten Platintiegel erhitzt.

0,724 Grm. gaben im Schloesing'schen Apparat 0,207 Grm.

Der Rückstand zeigte eine deutliche alkalische Reaction.

Schwefelsaures Kali. 0,348 Grm. gaben nach 20 Minuten

langem Erhitzen 0,113 Grm. Auch hier zeigte der Rückstand alkalische Reaction.

0,488 Grm. schwefelsaures Kali hatten sich bei 30 Minuten langem Erhitzen im offenen Tiegel vollständig verflüchtigt. Der Tiegel hatte hierbei 0,001 Grm. verloren.

Ebenso verdampften 0,739 Grm. schwefelsaures Kali in 35 Minuten. Der Platintiegel hatte hierbei 0,0015 Grm. verloren. 0,582 Grm. Salz wurden vor dem Gasgebläse bis zu der Temperatur erhitzt, bei welcher man die Silicate aufschliesst. Ueber den mit schwefelsaurem Kali gefüllten und sehr stark glühenden Tiegel wurde ein dickes Platinblech befestigt.

Dieses bedeckte sich bald mit einem schwachen Ueberzuge, der sich in Wasser löste. Die Lösung reagirte nicht alkalisch und wurde durch Chlorbaryum gefällt. Es war demnach schwefelsaures Kali. Der Rückstand im Tiegel zeigte keine alkalische Reaction; es konnte daher bei diesem Versuche nur Verflüchtigung, aber keine Zersetzung des Salzes stattgefunden haben.

Man sieht aus vorstehenden Versuchen, dass die schwefelsauren Salze des Kalks, der Magnesia und des Bleioxyds in der Weissglühhitze zersetzbar sind, und dass man bei analytischen Arbeiten diese Salze nur sehr vorsichtig erhitzen darf*). Ferner geht daraus hervor, dass die schwefelsauren Salze des Baryts und Strontians sich nur bei der Temperatur des schmelzenden Eisens zersetzen. Trotzdem muss man aber auch bei diesen Salzen dieselbe Vorsicht anwenden, da es scheint, als ob die Zersetzung schon unter dem angegebenen Punkte erfolgte.

Die leichte Flüchtigkeit endlich der schwefelsauren Alkalien muss berücksichtigt werden bei dem Einäschern von organischen Stoffen; hauptsächlich die Kalisalze sind es, die ihrer Flüchtigkeit halber leicht einen Verlust herbeiführen können.

*) In Bezug auf die Bedeutung dieses Umstandes für die analytische Chemie vergl. die Versuche von Marchand und mir dies. Journ. **31**, 397 und meine Bemerkungen ebd **62**, 381 in Bezug auf Fresenius' Anleitung zur quantitativen Analyse. 5. Aufl., p. 942. E.

XVI.

Ueber die Aether der Säuren des Arsen.

Von

J. M. Crafts.

(Compt. rend. t. **64**, p. 700.)

Friedel und ich haben beobachtet, dass die wasserfreie Borsäure, wenn sie mit Kieseläther erhitzt wird, die Kieselsäure ausscheidet und so vollständig an ihre Stelle tritt, dass man die berechnete Menge von reinem Boräther erhält. Wir hofften auf diesem Wege auch die Aether der Arsensäure und arsenigen Säure erhalten zu können, aber nur die letztere gab ein günstiges Resultat.

Wird gut getrocknete Arsensäure mit kieselsaurem Aethyloxyd in eine Glasröhre eingeschlossen und man erhitzt diese längere Zeit auf eine Temperatur von etwa 220 — 230 Grad, so findet man die Röhre mit gallertartiger Kieselsäure angefüllt. Beim Oeffnen der Röhre bemerkt man, dass ein Gas, was die Eigenschaften des Aethylen besitzt, in reichlichen Mengen entweicht. Wird dann der Inhalt der Röhren der Destillation unterworfen, so destillirt zuerst gewöhnlicher Aether über. Zwischen 150—200 Grad destillirt unter Gasentwicklung eine Flüssigkeit, die nur sehr wenig Arsensäure enthält, die aber beim Zusatz von Wasser einen reichlichen Niederschlag von arseniger Säure gibt. Obgleich die Flüssigkeit demnach hauptsächlich aus arsenigsaurem Aethyloxyd zu bestehen scheint, so lässt sich doch ein reines Product daraus nicht leicht darstellen. Der Rückstand von der Destillation besteht aus einem Gemenge von arseniger Säure, Arsensäure und Kieselsäure.

Da ich auf diese Weise kein arsensaures Aethyloxyd erhalten konnte, versuchte ich, ob durch Einwirkung von arsensaurem Silberoxyd auf Jodäthyl die Verbindung zu erhalten sei, und diess gelang vollständig, nur darf man, um die Verbindung rein zu erhalten, keinen Ueberschuss von Jodäthyl anwenden, und die Temperatur nicht über 120 Grad steigen lassen.

Befindet sich Jodäthyl im Ueberschuss bei einer nur wenig höheren Temperatur als zur Bildung des arsensauren Aethyloxyds erfordert wird, so tritt Zersetzung ein. Es bildet sich dann freies Jod und Jodarsen.

Um arsensaures Aethyloxyd darzustellen, erhitzt man arsensaures Silberoxyd in kleinem Ueberschuss mit Jodäthyl, das man mit zwei Volumen gewöhnlichem Aether gemischt hat. Man trennt dann das gebildete arsensaure Aethyloxyd vom Jodsilber durch Waschen mit Aether, und destillirt es unter schwächerem als Atmosphärendruck, nachdem man es zuvor zur Vertreibung des Aethers in einem Kohlensäurestrom auf 100° erhitzt hat.

Bei einem Druck von 60 Mm. destillirt es zwischen 148 bis 153° ohne Zersetzung. Bei Atmosphärendruck destillirt es zwischen 235—238°, jedoch findet hierbei gegen Ende der Operation eine Zersetzung statt und es bleibt in der Retorte Arsensäure zurück.

Die Analysen des Aethers führten zur Formel

$$As(C_2H_5)_3O_4.$$

Seine Dichte bei 0° ist = 1,3264; bei 8° = 1,3161. Mit Wasser lässt es sich in allen Verhältnissen mischen; man erhält eine klare Lösung, die alle Reactionen der Arsensäure giebt. Ich weiss nicht, ob sich hierbei eine Aetherarsensäure bildet.

Arsenigsaures Aethyloxyd. — Arsenige Säure wirkt auf kieselsaures Aethyloxyd bei einer Temperatur von 220° ein. Es scheidet sich Kieselsäure aus, und man erhält fast die berechnete Menge von arsenigsaurem Aether, den man durch Destillation von der Kieselsäure trennt. Seine Formel ist

$$As(C_2H_5)_3O_3.$$

Er siedet bei 166—188° ohne sich zu zersetzen. Die Dampfdichte desselben wurde bei 209,5° zu 7,615; bei 213° zu 7,608; bei 233° zu 7,197; bei 267° zu 7,389 bestimmt. Die Theorie fordert bei einer Verdichtung auf 2 Vol., 7,267.

Die Dichte des Aethers bei 0° ist 1,224.

Mit Wasser zersetzt er sich augenblicklich unter Abscheidung von arseniger Säure.

Man erhält ihn auch durch Einwirkung von arsenig-

saurem Silberoxyd durch Jodäthyl. Bemerkenswerth hierbei ist, dass man bei Einwirkung von Jodäthyl auf gelbes arsenigsaures Silberoxyd, das 2 Atome Basis enthält, den normalen Aether mit 3 Atomen Aethyl bekommt.

Die Verbindung des Arsenchlorürs mit Alkohol giebt bei der Behandlung mit Natronalkoholat kein arsenigsaures Aethyloxyd. Ebensowenig erhält man dasselbe beim Erhitzen von arseniger Säure mit Alkohol oder mit einem Gemenge von gewöhnlichem Aether und Essigäther.

Auf ähnliche Weise die Aether der Wolframsäure und Antimonsäure darzustellen, ist mir nicht gelungen*).

XVII.

Ueber das Saponin.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Bd. **56**. 1867.)

Im Jahre 1853 (dies. Journ. **60**, 293) habe ich die Resultate der Versuche veröffentlicht, welche ich in Gemeinschaft mit Dr. R. Schwarz mit dem Saponin angestellt hatte. Spätere Mittheilungen über denselben Körper, von Bolley (dies. Journ. **63**, 92 und 253), gaben Anlass, die Arbeit wieder aufzunehmen. Ich veranlasste später Herrn von Payr sich mit dem Saponin zu beschäftigen. Die gewonnenen Resultate finden sich in einer Abhandlung: „Ueber Saponin und Caïncin und deren Spaltungsproducte“ (dies. Journ. **85**, 275). Die kürzlich mitgetheilten Erfahrungen über das Aescigenin in den Früchten von *Aesculus Hippocastanum* und über das Caïncin liessen mir eine abermalige Bearbeitung des Saponin nöthig erscheinen, um seine Beziehungen zu den beiden genannten Substanzen endgültig festzustellen. Es gelang auch eine nahe Verwandtschaft des Saponin und Caïncin festzustellen und einfachere Formeln für die Zusammensetzung des

*) Ueber einen von Maly entdeckten Aether der Wolframsäure siehe dies. Journ. **98**, 196. D. R.

Saponin, Sapogenin und der übrigen Spaltungsproducte zu construiren, als früher für diese Körper von mir aufgestellt worden waren.

Das Saponin ist entsprechend der Formel $C_{64}H_{54}O_{36}$ zusammengesetzt.

Die folgenden Analysen zeigen, dass dem Saponin kleine Mengen eines homologen Körpers $= C_{66}H_{56}O_{36}$ bisweilen beigemengt sein dürften.

Ber.	Gef.	
53,20	53,14	53,19
7,64	7,52	7,63
39,16	39,34	39,18
100,00	100,00	100,00

Bei vollkommener Spaltung zerlegt sich das Saponin in Sapogenin und Zucker nach folgendem Schema:

$$C_{64}H_{54}O_{36} + 4HO = C_{28}H_{22}O_4 + 3(C_{12}H_{12}O_{12}).$$

Ich habe früher für das Sapogenin die Formel $C_{56}H_{42}O_8$ aufgestellt. Der geringere Wasserstoffgehalt in den Analysen rührte vom Trocknen der Substanz bei Zutritt des Sauerstoffs der Luft her. Das Trocknen der Substanz wurde deshalb im Kohlensäurestrom vorgenommen und gab nun $C_{28}H_{22}O_4$.

Das Sapogenin ist sowohl in Aether als in Alkohol löslich. Die Lösung in Alkohol liefert bei langsamem, freiwilligen Verdunsten seidenglänzende, weisse, concentrisch gruppirte, nadelförmige Krystalle. Es löst sich in verdünnter, wässeriger Kalilösung und wird durch Zusatz von stärkerer Lauge als Kaliverbindung in weissen Flocken aus der Lösung abgeschieden. Mit weingeistiger Kalilösung zusammengebracht, löst es sich leicht auf; wenn die Kalilösung concentrirt war, bringt Wasser einen Niederschlag hervor. Wenn kein Ueberschuss von Kali vorhanden ist, entsteht kein Niederschlag durch Wasserzusatz. Das Sapogenin hat die Natur einer schwachen Säure und steht zum Caïncigenin in demselben Verhältniss, wie die Essigsäure zum Aethylglykol.

Caïncigenin $= C_{28}H_{24}O_4$; Sapogenin $= C_{28}H_{22}O_4$.

Glykol $= C_4H_6O_4$; Essigsäure $= C_4H_4O_4$, oder wenn man sich der typischen Schreibweise bedienen will:

$$\left.\begin{matrix} H \\ C_{14}H_{22} \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \text{ und } \left.\begin{matrix} C_{14}H_{21}O \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Das Sapogenin mit Kalihydrat und wenig Wasser in einer Silberschale erhitzt bis zur beginnenden Zersetzung, wird der Hauptmasse nach nicht verändert, während ein kleiner Theil zerstört wird unter Bildung einer braunen, schmierigen Substanz und fetter Säuren, von denen die Essigsäure die Hauptmasse ausmacht und Buttersäure am Geruche zu erkennen ist. (Das Barytsalzgemenge gab 59,2 p.C. Baryt.) Das durch Salzsäure oder Schwefelsäure vom Kali abgeschiedene Sapogenin nach dem Waschen mit Wasser, durch Lösen in Aether und Krystallisiren aus Alkohol gereinigt, zeigt dieselbe Zusammensetzung wie das Sapogenin vor der Behandlung mit schmelzendem Kali, aber der Schmelzpunkt der Substanz ist ein anderer geworden. Das mit Kali behandelte Sapogenin schmilzt bei 128° C., während das mit Kali nicht behandelte bei dieser Temperatur seinen Aggregatzustand nicht ändert.

In der oben erwähnten Abhandlung: Ueber Saponin und Caïncin etc.... sind mehrere Producte unvollkommener Spaltung des Saponin erwähnt, die durch die Einwirkung von Salzsäure auf Saponin in wässeriger Lösung entstehen. Diese Producte lassen sich mit der Formel $C_{28}H_{22}O_4$ des Sapogenin sehr wohl in Einklang bringen.

Wenn aus dem Saponin nur zwei Aequivalente Zucker abgeschieden werden, so entsteht das gelatinöse, dem Chinovin ähnliche Product $C_{40}H_{32}O_{14}$ nach folgendem Schema:

$$C_{64}H_{54}O_{36} + 2HO = C_{40}H_{32}O_{14} + 2(C_{12}H_{12}O_{12}).$$

Aus dieser Substanz kann $^1/_2$ HO ausgetrieben werden.

Ein zweites Product der Spaltung ist der Formel $C_{68}H_{54}O_{18}$ entsprechend zusammengesetzt.

$$C_{68}H_{54}O_{18} + 2HO = C_{12}H_{12}O_{12} + 3(C_{28}H_{22}O_4).$$

Das Verhalten dieser gelatinösen Substanz gegen Weingeist zeigt, dass es nicht ein Gemenge von dem Spaltungsproduct $C_{40}H_{32}O_{14}$ mit $C_{28}H_{22}O_4$ ist, denn das Sapogenin löst sich nur langsam und schwierig in kaltem, wasserhaltigen Weingeist auf, während $C_{40}H_{32}O_{14}$ darin leicht löslich ist.

Der Körper $C_{68}H_{54}O_{18}$ löst sich in kaltem, wasserhaltigen Weingeist leicht auf. Oefters wurde beim Behandeln von Saponin mit Salzsäure ein Gemenge von $C_{40}H_{32}O_{14}$ und $C_{68}H_{54}O_{18}$ zu gleichen Aequivalenten erhalten.

$$C_{68}H_{54}O_{18} + C_{40}H_{32}O_{14} = C_{108}H_{86}O_{32}.$$

Das von Fremy aus Saponin dargestellte Spaltungsproduct, welches er Aesculinsäure nannte und welches von ihm mit der Formel $C_{52}H_{46}O_{24}$ bezeichnet wurde, ist offenbar $C_{52}H_{42}O_{24}$, entstanden aus Saponin nach dem Schema:

$$C_{64}H_{54}O_{36} = C_{52}H_{42}O_{24} + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Wird Saponin*) mit wenig Weingeist übergossen und unter Zusatz von Stücken von Natriumamalgam dem Sonnenlichte ausgesetzt, so löst es sich schnell auf, und es scheiden sich dunkelgraue Flocken einer klebrigen Materie aus. Die Lösung, von dem Quecksilber abgegossen und von den grauen Flocken abfiltrirt, ist weingelb und giebt mit wasserfreiem Alkohol versetzt einen zähen und klebrigen Niederschlag, der sich bald an den Wandungen des Gefässes absetzt, so dass die alkoholische Flüssigkeit davon klar abgegossen werden kann. Im Wasserbade verdunstet, lässt der Weingeist ein Gemenge von Natronsalzen zurück. Der grösste Theil ist kohlensaures Natron, welches sich durch die Kohlensäure der Luft gebildet hat; neben dem kohlensauren Salz ist etwas essigsaures Natron mit Spuren von buttersaurem Natron vorhanden. Der klebrige Niederschlag löst sich leicht in Wasser auf, und wird mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschusse versetzt. Diese Flüssigkeit im Wasserbade erwärmt, erstarrt bald zu einer kleisterartigen Masse, während Saponin durch verdünnte Schwefelsäure nur wenig bei 100° C. angegriffen wird. Dieser Kleister wurde im Wasser vertheilt, auf ein Filter gebracht und mit Wasser gewaschen, um das schwefelsaure Natron und den Zucker zu entfernen. Die gewaschene, hellbräunliche Gelatine wurde in wasserfreiem Weingeist gelöst, mit rauchender Salzsäure versetzt, und unter öfterem Ersatz des verdunsteten Alkohols durch 10 Stunden

*) So wie man es durch Erkalten des alkoholischen Decoctes der Gypsophila-Wurzel erhält.

im Wasserbade erhitzt. Dadurch wurde die Masse in Sapogenin und Zucker gespalten, welcher letztere wieder durch die Salzsäure weiter verändert wurde. Um das Sapogenin zu reinigen, wurde die alkoholische Lösung sammt dem herausgefallenen Sapogenin mit viel Wasser vermischt und auf dem Wasserbade in einer Schale erhitzt, um den meisten Weingeist zu verjagen. Die ausgeschiedene Masse des Sapogenin wurde nach dem Erkalten auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen, dann in Alkohol gelöst, dem etwas Aetzkalilösung zugesetzt war und diese Lösung mit Wasser vermischt und auf dem Wasserbade der Weingeist verjagt und die wässerige Flüssigkeit eingeengt. Das ausgeschiedene, weisse Sapogeninkali wurde von der braunen Mutterlauge abfiltrirt und mit verdünnter Salzsäure zerlegt, das Chlorkalium durch Waschen mit Wasser entfernt. Das Sapogenin wurde hierauf in Aether gelöst, von wenigen unlöslichen Flocken abfiltrirt und der Aether von der Lösung abdestillirt. Der weisse Rückstand wurde in heissem Alkohol gelöst und die concentrirte Lösung in einem Kolben der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei das reine Sapogenin auskrystallisirte. Die Wirkung des Natriumamalgam auf Saponin besteht demnach nicht in einer Veränderung des Sapogenin, sondern einerseits in der Umwandlung der das Saponin begleitenden Verunreinigungen in unlösliche Verbindungen und andererseits in einer Veränderung des Kohlehydrates, welches im Saponin an Sapogenin gebunden ist.

Die hier gegebenen Daten beziehen sich auf Saponin aus Gypsophilawurzel. Ob alle Substanzen, welche unter dem Namen Saponin als Bestandtheile der verschiedensten Pflanzen angegeben werden, mit dem Saponin der Gypsophila identisch sind oder nicht, wird erst durch eine genauere Untersuchung dieser Körper entschieden werden können.

XVIII.

Ueber die Stammrinde von *Pyrus Malus* L. und *Aesculus Hippocastanum* L.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Bd. **56**. 1867.)

Die Stammrinde des Apfelbaumes so wie der Rosskastanie geben mit Wasser gekocht ein Decoct, welches durch Bleizuckerlösung gefällt wird. Diese Niederschläge abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, in wenig Wasser vertheilt und mit Essigsäure versetzt, lösen sich zum Theil auf. Ein Theil bleibt ungelöst. Der ungelöste Theil enthält viel Pektin, besonders bei der Rosskastanienrinde. Durch Auswaschen des unlöslichen Theils des Niederschlags mit Wasser, Vertheilen in wasserhaltigem Weingeist, um das Schäumen beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff zu mässigen und Zersetzen mittelst dieses Gases erhält man nach Entfernung des Schwefelbleies durch ein Filter eine Flüssigkeit, die im Wasserbade bis zur Honigconsistenz eingeengt auf Zusatz von wasserfreiem Alkohol zu einer zitternden Gallerte erstarrt, die man auf Leinwandfilter bringt, mit Alkohol auswäscht und zuletzt unter allmählich verstärktem Drucke auspresst. Die weingeistige Flüssigkeit, welche von Pektin frei ist wird zur Darstellung der krystallisirten Säure benutzt, die darin enthalten ist. Die Säure der Apfelbaumstammrinde ist Citronsäure. Sie wurde an ihren Eigenschaften und Reactionen als solche erkannt. Bei 100° C. in einem Kohlensäurestrom getrocknet, ergab sich die Zusammensetzung $C_{12}H_8O_{14}$.

Die Menge der Citronsäure in der Apfelbaumstammrinde ist unbedeutend. Aus 3,5 Kilo Rinde wurden nicht mehr als 0,5 Grm. Säure gewonnen.

Die Stammrinde von *Aesculus Hippocastanum* liefert gleichfalls Citronsäure, deren Vorkommen in den Samen ich schon vor mehreren Jahren nachgewiesen habe. Die Menge dieser Säure in der Stammrinde ist äusserst gering, so dass man

grosse Rindenmengen in Arbeit nehmen muss, um nur genug Material zu einer Analyse aufzutreiben.

Ich habe in einer, vor kurzer Zeit mitgetheilten Arbeit den Beweis geliefert, dass der Gerbstoff der Kastanien eine Verbindung von Phloroglucin mit einer der Salicylsäure isomeren Säure ist, und gezeigt, dass diese Säure das Material ist, aus welchem durch einen fortgesetzten Reductionsprocess unter gleichzeitiger Substitution des Wasserstoffs in der Reductionsproduction durch Formyl (C_2O_2H), Propionyl ($C_6H_5O_2$) Butyryl ($C_8H_7O_2$), Valeryl ($C_{10}H_9O_2$) und Amyl ($C_{10}H_{11}$) eine Reihe von Bestandtheilen gebildet wird, die wir in den verschiedenen Organen der Rosskastanie vorfinden.

So wie aus dem einen Bestandtheil des Gerbstoffs sich eine Reihe von Stoffen herausbildet, was deutlich beweist, dass der Gerbstoff weit davon entfernt ist ein Auswurfsstoff oder ein Product der retrograden Metamorphose zu sein, so ist die Citronsäure das Grundmaterial für eine zweite Stoffreihe, welcher die Kohlehydrate, Zucker, Stärke, Phloroglucin u. s. w. angehören.

Dass Oxalsäure, Aepfelsäure, Weinsäure u. s. w. das Grundmaterial zur Bildung des Zuckers und analoger Substanzen sei, hat schon vor mehr als zwanzig Jahren Liebig behauptet und Löwig hat den Beweis geliefert, dass Oxalsäure durch blosse Zufuhr von nascirendem Wasserstoff, wenn sie in geeigneter Form seiner Einwirkung ausgesetzt wird, nicht nur Traubensäure, sondern auch Zucker zu liefern im Stande ist. Während daher Benzoësäure, Chinasäure, Gallussäure u. s. w. das Material zur Entwickelung einer Stoffreihe in den Pflanzen geben, sind Oxalsäure, Equisetsäure, Aepfel-, Wein- und Citronsäure u. s. w. das Material für die Entwickelung einer zweiten Stoffreihe, welcher die Kohlehydrate, so wie Mannit, Dulcit u. s. w. angehören. Ich will die erste Stoffreihe die aromatische Reihe, die zweite Reihe die Fettreihe nennen. Die Glieder der ersten Reihe gehen sehr häufig mit denen der zweiten Reihe Verbindungen ein. Alle die zahllosen Körper, welche mit Säuren oder Alkalien oder bestimmten Fermenten unter geeigneten Verhältnissen eine Zuckerart neben einem oder zwei anderen Körpern liefern

sind hierher zu rechnen. Ich will diese Körper *Saccharogene* nennen, da sie irgend eine Zuckerart *(Saccharum)* bei ihrer Spaltung liefern. Ich habe früher einmal diese Substanzen Glukosegenide genannt. Strecker hat diesen Namen in Glukoside umgewandelt, der jetzt allgemein angenommen ist. Es ist aber ganz unzulässig, Dinge mit Namen zu bezeichnen, die etwas anderes bedeuten als das, was diese Dinge in Wirklichkeit sind. Der Name Glukosegenide kann demnach nur für Stoffe gebraucht werden, welche bei ihrer Spaltung Glukose liefern, nicht aber für solche Substanzen die Phloroglucin, Dulcit oder sonst einen Zucker geben. Das Wort Glukoside hat noch eine beschränktere Anwendung als das Wort Glukosegenide, es ist nur anwendbar zur Bezeichnung von Stoffen, die wirklich aus Glukose und einem anderen Körper gebildete Verbindungen sind. Von allen in der Natur aufgefundenen Saccharogenen ist aber bis jetzt noch für kein Einziges der Beweis geliefert, dass es durch Vereinigung von Glukose mit einem anderen Körper entstanden ist. Ein Glukosegenid ist noch nicht nothwendig ein Glukosid. Ich habe bei der Untersuchung des Saponin vor Jahren bemerkt, dass es durch Säuren gespaltet wird und dabei ein in Alkohol unlösliches Product von der Zusammensetzung des Gummi giebt, das bei weiterer Einwirkung der Säure erst in Zucker übergeht. Es giebt also Glukosegenide die keine Glukoside sind, d. h. Stoffe, die bei der Spaltung Zucker geben, aber keine Zuckerverbindungen sind. Der Name Saccharogene oder Saccharogenide hilft über diese Schwierigkeiten hinweg, er sagt nicht mehr, als dass ein Körper in mehrere zerfallen kann, wovon einer eine Zuckerart ist. Glukosegenide und Glukoside sind Bezeichnungen für Unterabtheilungen der Saccharogene. Die Behandlung der Saccharogene mit Wasser oder Weingeist und Natriumamalgam verspricht, wenigstens in vielen Fällen eine Aufklärung über die Natur dieser Verbindungen.

In der Mehrzahl der Fälle findet man bei genauerer Untersuchung in den Pflanzen neben den Saccharogenen diejenigen Körper vor, aus denen sie entstanden sind. So habe ich in der Rosskastanie neben dem Aesculin das Aesculetin, neben

Fraxin das Fraxetin aufgefunden, Alizarin ist in der Färberöthe neben der Ruberythrinsäure enthalten, in der Rinde von *Fraxinus excelsior* hat Gintl neben Fraxin auch Fraxetin gefunden. Das Chinovin ist fast stets von Chinovasäure begleitet. Wir können sagen, dass sich in jeder Pflanze Stoffe der Fettreihe und Stoffe der aromatischen Reihe neben einander vorfinden, durch Verbindung eines Stoffes der ersten mit einem Stoffe der zweiten Reihe entsteht eine Anzahl der Saccharogene.

Sehen wir ganz ab von den organischen Basen die der Wechselwirkung organischer Substanzen und des Ammoniak ihre Entstehung verdanken, die nicht in jeder Pflanze vertreten sind durch einen Repräsentanten, ebenso von den stickstoffhaltigen Säuren, z. B. Myronsäure und gewissen Amiden, z. B. dem Asparagin, die in ähnlicher Weise entstehen wie die Alkaloïde, so bleiben uns nur noch die eiweissartigen Körper als allgemeine Bestandtheile der Pflanzen neben den Gliedern der Fett- und der aromatischen Reihe.

Die Thatsache, dass bei der Oxydation der Eiweisskörper neben fetten Säuren und deren Aldehyden, auch Bittermandelöl und Benzoësäure entsteht, dass bei der Behandlung derselben mit gewissen Fermenten (Pankreassaft), so wie durch die Einwirkung von Reagentien, die eine Spaltung bewerkstelligen, neben dem Leucin auch Tyrosin entsteht, neben einem stickstoffhaltigen Gliede der Fettreihe also gleichzeitig ein Derivat der Oxybenzoësäure, spricht deutlich genug dafür, dass die sogenannten Proteïnsubstanzen nur durch Verbindung von Körpern der Fettreihe mit Substanzen der aromatischen Reihe entstehen. Beide Substanzen dieser zwei Reihen sind durch Wechselwirkung mit Ammoniak in stickstoffhaltige Körper übergegangen. Der Schwefelgehalt der meisten Proteïnsubstanzen ist vielleicht gleichfalls auf die beiden Componenten vertheilt. Es ergiebt sich aus allem dem, was hier gesagt wurde zur Genüge, dass Gallussäure, Chinasäure, Benzoësäure u. s. w., nicht Producte der retrograden Metamorphose, dass sie keine Excretionsproducte sind, so wenig als die Aepfelsäure oder Oxalsäure, weil man Krystalle von oxalsaurem Kalk in den Zellen mancher Pflanzen abgelagert

findet. Excrete der Pflanzen sind der Sauerstoff, den die Pflanzen aus Kohlensäure und Wasser abscheiden, die Bestandtheile, welche die Blüthentheile in sich enthalten, nachdem sie von der Pflanze sich getrennt haben, die Körper, welche in der sich bei manchen Pflanzen ablösenden Borke sich vorfinden, die Bestandtheile des Fruchtfleisches und der Capseln und anderweitiger Pflanzentheile, welche sich vom Organismus der Pflanze trennen und zur Bildung neuer Stoffe in der Pflanze eben deshalb keine Verwendung mehr finden, die Kohlensäure die keimende Samen abgeben u. s. w. nicht aber Materien von denen es sich beweisen lässt, dass aus ihnen fort und fort neue Bestandtheile herausgebildet werden und das Material zum Aufbau neu zu bildender Organe geliefert wird. Aus dem Rosskastaniengerbstoff wird Aesculin, Fraxin, Quercitrin, Argyraescin, Aphrodaescin und Aescinsäure gebildet, er kann also kein Excret genannt werden.

Ich halte es nicht für überflüssig hier ein paar Worte über die Bildung von Harzen aus Gerbsäuren oder Gerbstoffen und die Bildung der Gerbstoffe selbst hinzuzufügen.

Das Wort Harz ist in chemischer Beziehung ohne allen Sinn. Eine organische Base, eine Säure, eine Verbindung aus der Classe der zusammengesetzten Aether, irgend ein indifferenter Korper aus den verschiedensten Classen kann mehr oder weniger Aehnlichkeit mit Mastix oder Colophonium haben und somit ein Harz genannt werden. Gemische verschiedener Substanzen, deren keine Aehnlichkeit mit einem sogenannten Harze hat, können eine Masse von dem Aussehen des Terpentin geben. Viele Substanzen geben nach dem Schmelzen eine Masse, die man ein Harz nennen kann und kehren durch blosses Lösen in einem geeigneten Lösungsmittel und Verdunsten desselben in ihren früheren Zustand zurück, in dem sie keine Aehnlichkeit mit den sogenannten Harzen zeigen. Kleine Mengen eines tropfbarflüssigen Körpers hindern oft die Krystallisation eines festen Körpers. Die geringe Menge der Verunreinigung ist die Ursache, dass eine Substanz, die Niemand für ein Harz erklären würde, das Aussehen eines sogenannten Weichharzes hat. Da man von einem krystallisirten Euphorbiumharz oder Elemiharz u. s. w.

spricht, so kann Amorphismus als keine wesentliche Eigenschaft der Harze gelten. Die Löslichkeit in gewissen Lösungsmitteln ist eben so wenig für die Harze charakteristisch als ihre Unlöslichkeit in anderen Flüssigkeiten. Schwerlöslichkeit in Wasser ist fast die einzige Eigenschaft, die allen sogenannten Harzen zukömmt. Im Uebrigen giebt es Harze, die in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff oder nur in zwei von diesen Flüssigkeiten oder nur in einer derselben löslich sind. Mit Hülfe anderer gelöster Substanzen sind sie häufig in Wasser löslich, weshalb jedes wässerige Decoct eines Pflanzentheiles fast ohne Ausnahme wenigstens eine Spur von sogenannten Harzen gelöst enthält.

Da nun das Wort Harz eben so wenig Sinn hat in chemischer Beziehung, wie das Wort Farbstoff, welches Berberin, Indigo und Chrysophansäure zusammenwirft, so könnte man die Bildung von Harzen vom chemischen Standpunkte ganz gut mit Stillschweigen übergehen. Da aber von mehreren Pflanzenphysiologen behauptet wird, dass die sogenannten Harze aus Gerbstoffen entstehen, so will ich hier kurz anführen, welche Erfahrungen ich in dieser Beziehung gemacht habe.

Wenn das wässerige Decoct der Rosskastanienrinde mit Bleizuckerlösung nur so lange versetzt wird, als ein grossflockiger, dunkler Niederschlag dadurch entsteht und die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit wird, wobei das entstehende Schwefelblei Aesculetin und einige andere Stoffe in sich aufnimmt, so erhält man durch Abfiltriren vom Schwefelblei eine Flüssigkeit, welche mit essigsaurer Thonerdelösung versetzt wenig, beim Sieden dagegen mehr von einer Verbindung des Gerbstoffs mit Thonerde giebt. Durch Zusatz von Ammoniak zu dem Filtrate von diesem Niederschlage entsteht noch eine weitere Ausscheidung der Thonerdeverbindung des Gerbstoffs. Wenn man statt einer Lösung von essigsaurer Thonerde das Hydrat der Thonerde anwendet, so erhält man ebenfalls das Thonerdesalz des Gerbstoffs. Wird nun eine solche Gerbstoffthonerde mit Wasser ausgewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und dann wasserfreier Weingeist zugefügt, so

erhält man zwei Schichten von Flüssigkeit, eine leichtere Schichte einer alkoholischen Gerbstofflösung und eine schwerere Schichte von schwefelsaurer Thonerde, die nach einiger Zeit erstarrt. Wird bei diesen Manipulationen nicht jeder Ueberschuss an Schwefelsäure vermieden und nicht bei dem Hinzubringen von Schwefelsäure in geeigneter Menge jede Erhöhung der Temperatur sorgfältig vermieden, so verliert man einen grossen Theil des Gerbstoffs. Er geht in diesem Falle zum grossen Theil in eine Substanz über, welche in Wasser nur in äusserst geringer Menge löslich ist, sich in Alkohol leicht löst und nach dem Verdunsten als rothbraune, durchscheinende, der *Aloë soccotrina* ganz ähnliche, in der Wärme weiche, in der Kälte spröde Masse zurückbleibt. Unter kaltem Wasser zerfällt diese Masse zu einem blassrehfarbenen Pulver, welches in Weingeist mit rothbrauner Farbe sich löst und nach dem Verdunsten wieder als harzartiger Rückstand bleibt. Die unter Wasser zerfallene Substanz über Schwefelsäure im Vacuo getrocknet besitzt einen deutlichen Moschusgeruch. Dieses aus Gerbstoff entstandene Harz ist zusammengesetzt wie der Gerbstoff selbst und giebt mit Kalihydrat erhitzt Phloroglucin und Protocatechusäure wie der ursprüngliche Gerbstoff, d. h. dieses Harz ist eine isomere Modification des Gerbstoffs. Der von mehreren Pflanzenphysiologen bemerkte Uebergang von Gerbstoff in Harz kann also ganz einfach in der Umwandlung eines in Wasser löslichen Gerbstoffs in eine in Wasser schwer lösliche Modification desselben bestanden haben.

In den Nadeln von *Abies pectinata* ist ein Gerbstoff neben einer leicht krystallisirbaren Substanz enthalten. Der Gerbstoff der Nadeln geht durch Erhitzen mit Salzsäure in einen schön rothgefärbten Körper über. Seine wässerige Lösung wird durch Salzsäure gefällt. Der Niederschlag löst sich nach Entfernung der salzsauren Mutterlauge mit Leichtigkeit wieder in Wasser auf. Wird aber der mit Salzsäure gefällte Gerbstoff sammt der in dem Niederschlage eingeschlossenen Mutterlauge mit Aether übergossen und in einem verschlossenen Gefässe bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, so ist er nach mehreren Stunden zu einer in Wasser

unlöslichen, elastischen Masse coagulirt. Eine ähnliche Coagulation erleidet der Rosskastaniengerbstoff bei gleicher Behandlung. In der Samenhaut unreifer Rosskastanien ist eine reichliche Menge von Gerbstoff enthalten, die zum grössten Theil durch einen andern Körper, den ich bis jetzt nicht rein erhalten konnte zu einer rehfarbenen, elastischen Masse umgewandelt wird, die sich weder in Wasser noch in Weingeist löst.

Was die von Pflanzenphysiologen beobachtete Entstehung von Gerbstoffen aus Cellulose betrifft, so ist es höchst wahrscheinlich, dass die Cellulose dabei in der Weise zur Entstehung eines Gerbstoffs, der ein Saccharogen ist, beiträgt, dass sie sich in ein Kohlehydrat umwandelt, das in Wasser löslich ist und im Momente der Entstehung in Berührung mit einem Körper der aromatischen Reihe sich mit diesem zu einem Gerbstoff verbindet. Bei der Bildung von Gerstoffen, die keine Saccharogene sind, dürfte die Cellulose wohl kaum sich betheiligen.

Wie endlich in den Pflanzen Körper der aromatischen Reihe aus Gliedern der Fettreihe entstehen, z. B. Protocatechusäure aus Phloroglucin gebildet werden kann, ist eine Frage, mit deren Lösung ich eben beschäftigt bin. Die Samen der Pflanzen enthalten das Material, aus dem die Bestandtheile der jungen Pflanzen in der ersten Entwickelungsepoche sich bilden. In vielen Samen findet sich eine Anzahl von Stoffen die wir auch in den anderen Theilen der Pflanze vorfinden. Die Kaffeegerbsäure und das Coffeïn der Kaffeebohnen kann fertig in die ersten jungen Blätter der *Coffea arabica* übergehen. Allein zahlreiche Bestandtheile von Samen finden wir nur in diesen, nicht aber in den übrigen Theilen der Pflanze, die sich daraus entwickelt. In diesen Fällen müssen die Bestandtheile der Samen gewisse Veränderungen erleiden, um zu Bestandtheilen der jungen Pflanze zu werden. In manchen Fällen muss ein Stoff eine Oxydation, in anderen eine Spaltung erleiden, um in die Bestandtheile der jungen Pflanze übergeführt, d. h. in die Stoffe, aus denen er gebildet wurde, zurückverwandelt zu werden. Es ist weiter oben darauf hingewiesen worden, dass das Eiweiss und seine

nächsten Verwandten, entstanden durch das Zusammentreten von Gliedern der Fettreihe und aromatischen Reihe, bei der Oxydation fette Säuren und deren Aldehyde neben Benzoësäure und deren Aldehyd liefern. Der Keimungsprocess ist mit einem lebhaften Oxydationsprocess der Bestandtheile der Samen verbunden und ein einziger Eiweisskörper in einem Samen kann mithin das erste Glied der Fettreihe, so wie das Anfangsglied der aromatischen Reihe gleichzeitig für die sich entwickelnde junge Pflanze liefern.

XIX.

Ueber die Umwandlung der Gallussäure in Gerbsäure.

Von

Dr. Julius Löwe.

Bis jetzt ist die Gallussäure für ein Derivat der Galläpfelgerbsäure gehalten worden, da die Versuche zu der Thatsache führten: dass bei der Behandlung von Galläpfelgerbsäure mit verdünnten mineralischen Säuren, wie Schwefelsäure und Salzsäure in der Siedhitze, mit oder ohne Luftzutritt, sich krystallisirende Gallussäure neben Zucker und Ellagsäure bildet. Die Ansicht: dass die Galläpfelgerbsäure ein Glykosid sei, ist durch die Arbeiten von Rochleder und Knop mit allem Rechte in Zweifel gezogen worden, denn der Körper, welchen man nach den bis jetzt bekannten Methoden seiner Reindarstellung für reine Galläpfelgerbsäure gehalten, ist doch sicher nur als ein mehr oder minder gereinigtes Tannin zu betrachten, wenn man Tannin als Collectivname gelten lässt für ein wechselndes Gemenge von Körpern, in welchem die fertig gebildete Ellagsäure und noch in weit höherem Grade die in ihm fertig gebildete Gallussäure den grössten Gewichts-Antheil hat. Ich werde in einer späteren Mittheilung über Tannin auf diesen Gegenstand ausführlicher zurückkommen, denn in gegenwärtiger Arbeit ist es nur mein Zweck, zu zeigen, dass die Gerbsäure von Galläpfelgerbsäure ein Oxydationsproduct der Gallussäure ist. In unseren Hand- und Lehrbüchern ist unter den Eigenschaften der Gallussäure

angegeben: dass die wässrige Lösung derselben bei der Vermischung mit einer wässerigen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd anfangs klar bleibt, später jedoch metallisches Silber abscheidet. Verfährt man mit der wässerigen Mischung beider Körper in der Art, dass man mit einem Glasstabe oder einem Platinspatel die Wandungen der Mischungsgefässe beider fleissig reibt, so werden bald an den Wänden der Glasgefässe, wie bei dem phosphorsauren Bittererdeammoniak, in weissen Bahnen oder Streifen die Reibstellen sichtbar, die klare Flüssigkeit trübt sich in Kürze und scheidet einen weissen schweren Niederschlag aus, der sich unter dem Mikroskope für das Auge in ein Gemenge feiner Prismen auflöst. Es ist zum Gelingen dieses Versuches jedoch erforderlich, dass man eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte wässerige Auflösung von Gallussäure verwendet. Eine freiwillige Ausscheidung des krystallisirten Silbersalzes, auch bei dieser Concentration, gelang mir ohne Reibung niemals und es ist dieser Vorgang ein überraschender wie belehrender Versuch zu den Erscheinungen der Krystallisation. Die erwähnten weissen Krystalle des Silbersalzes schwärzen sich jedoch selbst im Dunkeln nach einiger Zeit, es scheiden sich theils weisse, glänzende, theils mehr graugefärbte Häutchen von metallischem Silber aus Niederschlag wie Lösung ab, während die über diesem stehende Flüssigkeit eine tiefgelbe Farbe annimmt und da, wo letztere verdunstet, einen tiefgelben, stark klebenden Rückstand hinterlässt. Da dieser gelbe klebende Rückstand nach angestellten Prüfungen in seinem Verhalten eine grosse Aehnlichkeit zeigte mit solchen, welche ich bei meinen Arbeiten über Tannin, über den Rückstand des wässerigen Auszuges der Eichenrinde des Sumachs etc. gefunden, so war ich bemüht, dieses Oxydations-Product der Gallussäure für weitere Versuche in etwas grösserer Menge darzustellen, als dieses bis jetzt geschehen war, wo meine Prüfungen sich nur auf in Uhrgläsern befindliche Mengen erstreckte. Zu diesem Zwecke wurden 10—12 Grm. unter dem Mikroskope in deutlich erkennbaren sechsseitigen Prismen krystallisirter, weisser, freier Gallussäure in kaltem, destillirten Wasser aufgenommen und diese klare, farblose Auflö-

sung mit einem Ueberschusse von salpetersaurem Silberoxyd in Lösung versetzt. Nach 24 Stunden war die Reduction und Ausscheidung von metallischem Silber beendet, die klar abgegossene Flüssigkeit zeigte einen Ueberschuss von Silber in Lösung und gab bei weiterem Zusatze von salpetersaurer Silberoxydlösung selbst nach 12 Stunden keine Metall-Reduction mehr. Von dem in ihr suspendirten metallischen Silber durch Filtration getrennt, besass dieselbe jetzt eine tiefgelbe Farbe. Sie wurde zur Abscheidung des Silberüberschusses mit einer wässerigen Auflösung von reinem Chlorbaryum versetzt, so lange eine Fällung von Chlorsilber entstand unter Vermeidung jedoch eines grösseren Ueberschusses, darauf von dem ausgeschiedenen Chlorsilber abfiltrirt und das Filtrat so lange in der Kälte mit einer reinen Auflösung von neutralem, essigsauren Bleioxyd versetzt, als hierdurch noch eine Ausscheidung stattfand. Der gebildete Bleiniederschlag besass eine ledergelbe Farbe und wurde selbst bei der Temperatur des kochenden Wasserbades nicht krystallinisch, sondern behielt auch nach längerem Erhitzen sein flockiges Ansehen. Auf einem Filter gesammelt ward er hier so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, als ein Theil der ablaufenden Flüssigkeit sich mit salpetersaurem Silberoxyd trübte und so noch die Anwesenheit des im Ueberschusse angewandten Chlorbaryums oder des entstandenen Chlorbleies zu erkennen gab. Nach Beendigung dieser Reaction konnte der unveränderlich gelbe Bleiniederschlag in Wasser, bei Gegenwart einiger Tropfen Essigsäure, suspendirt und durch einen gewaschenen Strom von Schwefelwasserstoffgas in gelinder Wärme bei Luftabschluss zersetzt werden. Als nach der unveränderlichen tiefschwarzen Farbe des gebildeten Schwefelbleies die Beendigung der Zersetzung eingetreten schien, wurde von letzterem filtrirt, der Ueberschuss des Schwefelwasserstoffgases aus der Flüssigkeit durch Einleiten von reiner Kohlensäure verdrängt und diese im Wasserbade zur Trockene verdampft. Es blieb ein tiefgelber, glänzender, gummiartiger, bei der Wärme des Wasserbades erweichender und klebender Rückstand, theilweise durchsetzt jedoch mit Krystallen. Ein Tropfen der filtrirten Lösung des in kaltem Wasser sich sehr

leicht lösenden Rückstandes gab beim Verdunsten neben Schwefelsäure auf einem Deckblättchen einen, dem unbewaffneten Auge, gummiartig erscheinenden gelben Rückstand, der jedoch unter dem Mikroskop durchsetzt gefunden wurde mit nachstehenden Krystallgestalten:

unter denen sich auch regelmässig ausgebildete sechsseitige Säulen mit gerade abgeschnittenen Endflächen befanden. Mit essigsaurem Eisenoxyd entstand in einem Theile genannten Filtrates eine schwarzblaue Fällung. Diese anwesenden Krystallindividuen liessen keinen Zweifel, dass in der Lösung noch Gallussäure unzersetzt vorhanden, denn die Gallussäure krystallisirt bei Anwesenheit von Gerbsäure nach meinen Beobachtungen stets in obigen Formen, während eine reine Gallussäure bei ruhiger Krystallisation meist in sechsseitigen Säulen mit geraden Endflächen auftritt. Ich erwähne diesen Umstand, da eine Gallussäure in Anwendung kam, welche in deutlich sechsseitigen Säulen krystallisirt war und da ich die Gallussäure bei Anwesenheit von Gerbsäure nicht allein hier, sondern auch unter dieser Bedingung bei anderer Gelegenheit so krystallisirt antraf. Es blieb mir nach der so mikroskopisch festgestellten Anwesenheit der Gallussäure kein Zweifel, dass die Zersetzung oder Oxydation dieser Säure mittelst Silberlösung hier nur als eine theilweise betrachtet werden kann und dass sich ein nicht unerheblicher Theil der anfänglichen Säure der Einwirkung des Silbersalzes aus diesem oder jenem Grunde entzogen haben musste. Sicherlich wirkt die bei diesem Processe gleichzeitig freiwerdende Salpetersäure des Silbersalzes hinderlich oder mit anderen Worten: die in grösserer Menge freiwerdende Salpetersäure lässt die weitere Zerlegung des anfänglichen Silbersalzes durch Gallussäure nicht ferner eintreten. Aus diesem Grunde versuchte ich in einer neuen Probe die Auflösung eines gallussauren Salzes statt freier Gallussäure in Anwendung zu bringen. Zu diesem Zwecke wurden 10 Grm. reiner Gallus-

säure in einem Kolben, bei der Temperatur des Wasserbades, mit frischgefälltem reinen kohlensauren Baryt unter möglichstem Luftabschluss in nicht zu grossem Ueberschusse behandelt und nachdem keine weitere Zersetzung unter Auftreten von Kohlensäure erkennbar war, der Kolben mit einem Kautschuckstopfen luftdicht verschlossen. Nach vollständigem Erkalten des Kolbeninhaltes wurde die Flüssigkeit schnell von dem Bodensatze abgegossen, der Rückstand auf einem Filter bei möglichstem Luftabschluss mit destillirtem Wasser abgewaschen und das so vereinigte kalte Filtrat mit gelöstem salpetersauren Silberoxyd im Ueberschusse versetzt. Es entstand hierdurch nicht, wie bei Anwendung der freien Gallussäure, eine klare Mischung, sondern sogleich ein tiefschwarzer Niederschlag, der in Kürze jedoch seine Farbe wechselte und graues metallisches Silber in feinster Zertheilung abschied. Nach 24 Stunden konnte die über dem metallischen Silber stehende sattgelbe Flüssigkeit abgegossen und mit neuen Mengen Silberlösung versetzt werden. Da hierdurch keine weitere Reduction selbst nach mehreren Stunden erfolgte, wurde filtrirt und der Silberniederschlag auf einem Filter von gutem Papier gesammelt und hier ausgewaschen. Die feine Vertheilung des Silbers verlangsamt und erschwert das Auswaschen ungemein und das feine Metall geht gerne mit in das Filtrat über, wenn nicht ein Filter von gutem Papier in Anwendung gekommen. Das gesammelte Filtrat wurde zur Entfernung des Silberüberschusses mit Chlorbaryum behandelt und im Uebrigen, ganz wie oben angegeben, verfahren. Nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas und Kohlensäure resultirte wieder ein Filtrat von tiefgelber Farbe, welches nach dem Eindampfen im Wasserbade einen fast bräunlichen, stark glänzenden und warm klebenden, kalt hingegen spröden, gummiartigen Rückstand liess, welcher sich in kaltem Wasser mit grosser Leichtigkeit klar löste und in dieser Verflüssigung eine saure Reaction und einen stark zusammenziehenden Geschmack besass. Diese Auflösung gab nachstehende Reactionserscheinungen:

1) Ein Theil derselben auf einem Deckblättchen neben Schwefelsäure verdunstet, hinterliess einen stark geränderten

gelben gummiartigen Ueberzug, der unter dem Mikroskope mit höchst feinen concentrisch gruppirten Krystallbüscheln durchsetzt war, aus deren Gestalt sich nicht mit Sicherheit, wie bei dem ersten Versuche, die Formen der krystallisirten Gallussäure herausfinden liess und der Vermuthung hier anwesender anderer Krystallindividuen Raum giebt. Mit essigsaurem Eisenoxyd färbte sich Rückstand, wie Lösung, tief schwarzblau.

2) Mit einer wässerigen Auflösung von schwefelsaurem Chinin, Cinchonin, Chinidin und essigsaurem Morphin entstand in einem Theile der klar filtrirten gelben Lösung sogleich eine Trübung, beim Umrühren klärte sich die Flüssigkeit und setzte lichtgelbe Flocken in reicher Menge ab ganz von dem Ansehen, wie sie mit genannten Alkaloiden in den wässerigen Auszügen der verschiedenen Gerbmaterialien entstehen.

3) Mit einer Leimlösung entsteht bei mässiger Concentration der Versuchsflüssigkeit sogleich eine weissgelbe Ausscheidung, beim Umrühren klärt sich auch hier die Vermischung und scheidet klebende Ballen aus; bei ruhigem Stehen bildet sich bei gleichem Versuche ohne Umrühren auf dem Boden der Mischungsgefässe nach der Fällung ein graubrauner Absatz ebenfalls von klebender Beschaffenheit und von der Natur des gerbsauren Leims.

4) Geschwelltes Hautgeraspel entfärbt die gelbe Flüssigkeit beim Schütteln fast augenblicklich und nimmt die Farbe der ursprünglichen Lösung an. Das beim Filtriren vollständig farblos ablaufende Wasser gab mit essigsaurem Eisenoxyd nur eine sehr schwache Bläuung und nach dem Verdunsten unter dem Mikroskope Spuren von Gallussäure zu erkennen. Ob bei der Darstellung des gallussauren Baryts ein kleiner Theil der freien Säure dennoch ungesättigt blieb, da sich bei diesem Versuche noch Gallussäure vorfand oder ob die Beendigung der Silberreaction längere Zeit, als gegeben, erfordert u. dgl. dieses müssen spätere Versuche aufhellen.

5) Ein solides Stück geschwellter Blösse färbt sich in der Flüssigkeit nach einiger Zeit braungelb und nimmt nach längerer Zeit die Eigenschaften des Leders an.

6) Mit Brechweinsteinlösung entstand nur eine schwache gelblichweisse Trübung.

7) Mit essigsaurem Kupferoxyd eine Ausscheidung hellbrauner Flocken.

8) Mit essigsaurem Zinkoxyd bräunliche Flocken.

9) Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul lichtbraune Flocken.

10) Mit salpetersaurem Quecksilberoxyd ein reichlich gelbweisser Niederschlag, der sich beim Stehen nicht ändert.

11) Essigsaures Bleioxyd bildet in reicher Menge einen lichten ledergelben Niederschlag.

12) Mit kohlensaurem Natron, Kali, wie mit den ätzenden Alkalien färbt sich die Lösung etwas satter gelb, jedoch ohne jedweden Farbenwechsel der Art, wie er bis jetzt bei Gallus- oder Gerbsäure angegeben.

13) Von wasserfreiem Aether wird der feste Rückstand mit tiefgelber Farbe aufgenommen, obschon seine Löslichkeit keine sehr grosse ist. Die ätherische Lösung lässt nach dem Verdunsten des ätherischen Lösungsmittels wieder einen gelben, gummiartigen, in feuchtem Zustande klebenden, stark glänzenden Rückstand, der in Wasser verflüssigt die angeführten Reactionen zeigte; nur sind hier die Niederschläge etwas lichter.

14) Zweifach Chlorplatin erzeugt in geringer Menge hellgelbe Flocken.

15) Ein Tropfen der ätherischen Auflösung auf dem Deckblättchen verdunstet, zeigte wieder die bereits angeführten Krystallisationen.

Bei der Aufnahme einer grösseren Menge trockenen Rückstandes in Aether blieb in diesem Lösungsmittel eine geringe unlösliche gallertartige Masse, die nach dem Verdunsten des anhängenden Aethers eine ledergelbe Farbe besass und unter dem Mikroskope aus gelben Körnern bestand, die sich kaum in Wasser und Alkohol, dagegen leicht in verdünnter Kalilauge hellgelb lösten, beim Erhitzen über 100° C. erweichten, in höherer Temperatur aufblähten und dann unter Zurücklassung einer glänzenden blasigen Kohle und eines schwachen

lichtgelben Sublimats zersetzten. Als das fein vertheilte metallische aus dem Reductionsprocesse resultirte Silber bei Luftabschluss mit ganz verdünnter Kalilauge in der Kälte unter öfterem Umschütteln behandelt wurde, färbte sich die alkalische Lösung tief gelb, die klar von dem Silber abgegossene Lösung gab bei längerem Einleiten von Kohlensäure eine höchst schwache Ausscheidung von grauweissen Flocken und das alkalische Filtrat dann wieder von diesen ebenso bei der schwachen Uebersättigung mit Salzsäure. Ich vermuthete die Anwesenheit von Ellagsäure, allein die gesammelten Ausscheidungen waren so gering, dass ich es aus Mangel an Material nach den nur wenigen Versuchen nicht wage, die Gegenwart dieser Säure hier zu constatiren, dennoch wollte ich es nicht unterlassen, den Befund eines weiteren Körpers hier anzuführen, bis fernere Versuche einen näheren Aufschluss darüber ertheilen.

Ob es nicht rathsamer ist, das bei der Darstellung erhaltene Bleisalz statt mit Schwefelwasserstoffgas mit einer unzureichenden Menge verdünnter Schwefelsäure zu zersetzen, um so einer theilweisen Rückbildung in Folge der reducirenden Eigenschaft des Gases vorzubeugen, ob die hier angeführte oxydirte Gallussäure sich durch Kochen mit verdünnten mineralischen Säuren in Zucker überführen lässt u. dgl. mehr, dieses behalte ich einer späteren Mittheilung vor. Auch bei der Behandlung von gallussaurem Bleioxyd mit einer Lösung von kohlensaurem Natron bei Luftzutritt scheint sich die Gallussäure in ähnlicher Art, wenn schon langsamer, zu oxydiren.

Nach den hier mitgetheilten zur Erlangung der Gewissheit stets wiederholten Versuchen scheint die Annahme nicht gewagt, dass der aus salpetersaurem Silberoxyd und Gallussäure erhaltene neue Körper eine grosse Uebereinstimmung in seinen charakteristischen Reactionen, wie sein Verhalten zu Alkaloiden, Leimlösung und geschwellter Haut, mit den bis jetzt bekannten Eigenschaften der Galläpfelgerbsäure zu erkennen giebt und meine eigenen Versuche über Tannin lassen mich an der Identität beider kaum zweifeln. Da mir auch, selbst abgesehen von dem kleinen Gehalte fraglicher Substanz

an Gallussäure, noch keine Gewissheit über die zur Elementar-Analyse nöthige Reinheit des vorliegenden Körpers gegeben ist, so glaube ich auch auf der anderen Seite, dass selbst auf diesem Wege sich die Identität des neuen Körpers mit der Galläpfelgerbsäure bis jetzt schwerlich dürfte feststellen lassen, da die wirkliche Zusammensetzung der Galläpfelgerbsäure aus im Eingang angedeutenden Gründen noch bis heute unbekannt ist. Nach der grossen Verbreitung der Gallussäure und der immerhin geringen Beständigkeit dieser im feuchten Zustande, wäre die Ansicht kaum anzuzweifeln, dass sie die Quelle ist, aus welcher die ebenso in der Natur verbreitete und die Gallussäure meist begleitende Gerbsäure stammt. Die leichte Gewinnung und Reindarstellung der Gallussäure gäbe unter solcher Voraussetzung dann auch Mittel und Wege ab, uns mit den Eigenschaften und dem merkwürdigen Verhalten der Gerbsäure in reinem Zustande genauer bekannt zu machen. Die bis jetzt aus wechselnden Quellen stammenden und verschieden benannten Gerbsäuren oder die Körper, welchen die einheitliche Wirkung zukommt, das geschwellte Corium in Leder überzuführen, würden sich vielleicht unter solchem Gesichtspunkte auf ein- und denselben Grund-Körper zurückführen lassen und ihre jetzt zum Theile noch herrschende Verschiedenheit in dem zu gebenden Beweise ihrer minderen Reinheit zu lösen sein. Ein wesentlicher Grund der Verschiedenheit, welcher bei der Klasse dieser Körper zur Geltung gebracht wird, nämlich der, dass die einen beim Erhitzen Pyrogallussäure liefern, hingegen die anderen nicht, wie dieses z. B. bei dem Tannin der Fall ist, erklärt sich um so ungezwungener, sobald bewiesen wird, dass in dem ersteren Falle fertig gebildete und durch mineralische Säuren nur als Educt auftretende Gallussäure vorhanden, während die anderen kaum freie oder unveränderte, sondern im Wesentlichen nur oxydirte Gallussäure enthalten. Auch der Praxis würden durch Feststellung solcher Voraussetzungen wichtige Anhaltepunkte geboten, denn der wässerige Auszug der verschiedenen Gerbmaterialien müsste bei vermehrtem Luftzutritt oder bei auf andere Weise ermöglichter vollständiger Oxydation der, wie bei dem Sumach,

stets noch unzersetzt vorhandenen Gallussäure, sein Vermögen, die zugerichtete Haut in Leder überzuführen, in einem weit höheren Grade erlangen.

XX.

Notizen.

1) Vorkommen und Gewinnung des Bernsteins im Samlande.

In der Sitzung der naturwissenschaftlichen Section der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur am 17. Juli 1867 sprach Herr Ober-Bergrath Runge über das *Vorkommen* und die *Gewinnung des Bernsteins* im Samlande, sowie dessen *Verwerthung.* (Breslauer Zeitung. No. 365 vom 8. Aug. 1867.)

Von dem bekannten Vorkommen des Bernsteins in den Lehm- und Sandschichten des norddeutschen Diluviums ausgehend, stellte der Vortragende demselben das Vorkommen des Bernsteins in der charakteristischen *blauen Erde* des Samlandes gegenüber. Diesen Namen führt eine an Bernstein besonders reiche, 4—20 Fuss mächtige, aus thonigem Quarzsande bestehende, an Glimmer, kohligen Theilen und Grünerdekörnchen (Glaukonit) reiche Schicht. Dieselbe gehört zu der unter der samländischen Braunkohlenbildung in 70 Fuss Mächtigkeit auftretenden, durch ihren Glaukonitgehalt ausgezeichneten Glaukonit-Formation, deren Lagerungsverhältnisse und Eigenschaften durch die ausgezeichneten Arbeiten des Herrn Prof. Zaddach in Königsberg in den letzten Jahren bekannt geworden sind. Nicht ganz sicher und zweifellos ist bis jetzt das geognostische Niveau dieser Schicht. Einige Petrefacten (Ostreen, Echiniten, eine Seekrabbe u. s. w.) weisen auf obereocäne Bildungen hin, während Haifischzähne, ein Saurierzahn, dessen Diagnose Herr Prof. Römer auf Ersuchen des Vortragenden einschaltete, und zwei Ptychoduszähne an obere Kreide denken lassen.

Es ist indess nicht unmöglich, dass derartige, für die Kreideformation bezeichnende Petrefacten in diesen marinen Sandablagerungen als Geschiebe eingeschlossen sind. Wichtig

für die genetische Abstammung dieser Schichten sind einige silurische Geschiebe, welche Gesteinen entsprechen, die an der Nordküste des finnischen Meerbusens und auf der Insel Oesel anstehen. In dieser Gegend sucht Herr Prof. Zaddach daher mit Recht den Standort des untergegangenen Bernsteinwaldes, der seit vielen Jahren die Geologen zu den verschiedensten Hypothesen herausgefordert hat. Nachdem der Vortragende angeführt hatte, dass diese Grünsandbildung oder Glaukonit-Formation bis jetzt auf einer Fläche von ppr. vier Quadratmeilen an der Nord- und Westküste des Samlandes nachgewiesen ist, dass das Terrain, in welchem sie möglicherweise vorhanden ist, durch die Vorkommen älterer Jura- und Kreideschichten bei Colberg und Bralin in Hinterpommern, bei Dirschau und Thorn in Westpreussen und durch die Kreidebildungen in Curland begrenzt wird, wandte er sich zu den verschiedenen Gewinnungsarten des Bernsteins durch Schöpfen am Strande, Stechen auf Booten in der See, Baggern und Gräberei in den Strandbergen. Die enormen Erträge, welche zeitweise einzelnen Schöpfsträndern bei günstigen Windrichtungen zufallen, die eigenthümlichen Manipulationen und Geräthschaften, welche beim Stechereibetriebe in Anwendung kommen, und die grossartigen Baggerei-Unternehmungen im curischen Haff, bei welchen die Firma Becker und Stantien in Memel zur Zeit mit 12 Dampfbaggern und 3 Handbaggern jährlich 70,000 Pfd. Bernstein gewinnt, boten Gelegenheit zu interessanten und fesselnden Mittheilungen. Demnächst ging der Vortragende, welcher im Auftrage der königlichen Staatsregierung die Frage untersucht hatte, ob eine bergmännische, unterirdische Gewinnung des Bernsteins im Samlande ausführbar und zweckmässig sei, näher auf den Gräbereibetrieb in den Strandbergen ein, beschrieb das Verfahren und hob hervor, dass der Bernsteingehalt der eigentlich bernsteinreichen Schicht, der blauen Erde, zwischen $^1/_{20}$ und $^1/_3$ Pfund pro Kubikfuss schwankt, so dass man einen mittleren Gehalt von 1 Pfund Bernstein in 12 Kubikfuss der blauen Erde annehmen könne. Die ganze Production des Samlandes ist auf ungefähr 200,000 Pfund pro Jahr zu schätzen, wovon 100,000 Pfund auf das Schöpfen und Stechen, 30,000 Pfund

auf den Gräbereibetrieb in den Strandbergen des Samlandes und 70,000 Pfund auf die Baggerei fallen.

Der Werth des Bernsteins ist ausserordentlich verschieden und schwankt zwischen 3 Sgr. und mehreren 100 Thlr. pro Pfund; da der Werth des einzelnen Stückes durch Farbe, Grösse und Form desselben bestimmt wird. — Nur ein verhältnissmässig sehr kleiner Theil des Bernsteins eignet sich zur Herstellung von Cigarrenspitzen und Brochen, den Livorneser Olivenperlen und sonstigen Luxus- oder Kunstgegenständen; der bei Weitem grösste Theil, ganz gleichgiltig ob klar und durchsichtig oder undurchsichtig, wird zu Perlen, sogenannten Corallen, d. h. nur roh bearbeiteten rundlichen, aber durchbohrten und auf Schnüre aufgereihten Stücken von der verschiedensten Grösse verarbeitet, die bei den wenig cultivirten Völkerschaften, den Negerstämmen Afrika's, den Eingeborenen der Südseeinseln und den Bewohnern Ostasiens willige Abnahme finden und häufig als Tauschmittel gegen Naturproducte jener Gegenden ausserordentlich hoch verwerthet werden. — Man kann auf diese Corallen-Production wenigstens 50 p.C. des ganzen gewonnenen Quantums rechnen; das Absatzgebiet für die Hauptmasse des Bernsteins ist daher ein sehr ausgedehntes und der Absatz erscheint als ein sehr sicherer, da der Bernstein seit Herodot's Zeiten sich im Geschmacke jener Völkerstämme erhalten hat.

Etwa 40 p.C. des gewonnenen Bernsteins sind endlich wegen ihrer Undurchsichtigkeit, der Verunreinigung durch die verschiedensten organischen, theils thierischen, theils pflanzlichen Stoffe, theils wegen der Kleinheit der Stücke auch nicht einmal mehr zur Herstellung kleiner Perlen geeignet. Dieses Quantum, welches also etwa auf 80,000 Pfund per Jahr sich belaufen würde, wird nur noch als Räucherungsmittel verwendet, als welches der Bernstein bei verschiedenen religiösen Culten benutzt wird; theils wird aus demselben Bernsteinsäure, Bernsteinöl und Bernstein-Colophonium resp. Bernsteinlack dargestellt.

2) Ueber Lichtentwickelung bei der Oxydation des Kaliums und Natriums an der Luft

theilt Hr. Heinr. Baumhauer folgende vorläufige Notiz mit:

„Vor einiger Zeit beobachtete ich an Kalium und Natrium, wenn sie sich an der atmosphärischen Luft oxydiren, in vollkommener Dunkelheit ein eigenthümliches weissliches Licht. Jedoch dauerte dasselbe nur so lange, bis die anfangs glänzende Oberfläche sich in eine Oxydhaut verwandelt hat. Kalium leuchtet intensiver und kürzere Zeit als Natrium, entsprechend der grösseren Affinität zu Sauerstoff. Man kann das Leuchten durch Anblasen mit dem Munde verstärken.

Weitere Mittheilungen über diese und ähnliche Lichterscheinungen, welche ich an laugsam sich oxydirenden Stoffen bemerkte, behalte ich mir vor.“

---

3) Neue Methode der Feuervergoldung.

In einem sehr interessanten Berichte „das Hervorragende auf dem Gebiete der chemischen Technologie in der allgemeinen Industrie-Ausstellung in Paris im Jahre 1867“ im Kunst- und Gewerbeblatt des polyt. Vereins für das Königreich Bayern giebt Rud. Wagner folgende auf Mittheilungen des Artillerie-Commandanten Caron gegründete Notiz über eine von Dufresne erfundene neue Methode der Feuervergoldung und Versilberung, welche die Arbeiter minder beeinträchtige als das gewöhnliche Verfahren.

Die Feuervergoldung wird bekanntlich im Allgemeinen dadurch ausgeführt, dass man die zu vergoldenden Gegenstände mittelst einer Kratzbürste oder eines aus Messingdraht gefertigten Pinsels und einer salpetersauren Quecksilberlösung mit Goldamalgam überzieht und dann durch Erhitzen das Quecksilber verflüchtigt. Das in einer sehr dünnen Schicht auf der Oberfläche der Bronze oder des Kupfers zurückbleibende Gold liegt aber keineswegs — und hierin ist das Charakteristische der Feuervergoldung zu suchen — als getrennte Lage auf der Bronze, sondern es geht mit

letzterer theilweise eine Legirung ein, genau so, wie es beim Löthen der Fall ist, und schmilzt oberflächlich mit der Bronze zusammen. Eine Goldschicht, welche bis zu einer gewissen Tiefe auf den metallenen Gegenstand durch die Legirung der beiden Metalle gelöthet ist, muss begreiflicherweise besser haften als eine einfach aufgelegte Goldschicht, wie sie in der galvanischen Vergoldung wahrzunehmen ist, die man im technologischen Sinne als eine Art „Vergoldung mit Blattgold" betrachten kann. Daraus erklärt sich die grosse Haltbarkeit der Feuervergoldung, daraus folgt ferner, dass die galvanische Vergoldung nie an die Stelle der Quecksilbervergoldung treten wird, wenn es sich um solide und der Reibung unterliegende Vergoldung handelt.

In hygienischer Hinsicht bietet die Feuervergoldung für die Arbeiter grosse Nachtheile dar, indem dieselben fortwährend mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd umzugehen haben, ausserdem den Quecksilberdämpfen beim Ausglühen oder Abrauchen ausgesetzt sind. Ist nun in den französischen Werkstätten der letztere Uebelstand durch die von Darcet eingeführten Ventilations-Vorrichtungen zum grossen Theile beseitigt, so bleibt doch immer noch die Quecksilberlösung. Nach dem Verfahren von Dufresne ist nun das Auftragen des Amalgams dem Arbeiter abgenommen worden.

Die zu vergoldenden vorher ausgeglühten und abgebeizten Gegenstände werden mit dem positiven Pole einer Batterie verbunden und in ein basisch gemachtes Quecksilberbad getaucht. Letzteres wird dargestellt, indem man saures salpetersaures Quecksilberoxyd mit einem Gemisch von phosphorsaurem und kohlensaurem Natron neutralisirt und dann Cyankalium hinzusetzt, gerade so, als wenn es sich um die Herstellung eines Goldbades handelte. Der Gegenstand bedeckt sich mit einer dicken Quecksilberschicht. Hierauf wird er, ohne ihn vom Leitungsdrahte zu entfernen, in ein Goldbad (oder Silberbad), welches möglichst goldreich sein muss, getaucht und, sobald die Goldschicht die genügende Dicke erlangt hat, von neuem in das Quecksilberbad gebracht, wo er sich ein zweites Mal mit Quecksilber überzieht. Der auf

diese Weise mit Goldamalgam überzogene Gegenstand wird dann wie gewöhnlich dem Abrauchen etc. etc. unterworfen. Das Aussparen, Mattiren, die sogenannte rothe Vergoldung, die gelbe und grüne Färbung — alles dieses lässt sich bei dem neuen Verfahren mit Leichtigkeit hervorrufen. Es lässt sich sogar an einem Stücke Bronze Silber und Gold nach Belieben anbringen, da das Aussparen ebenso leicht ausführbar ist wie bei der galvanischen Vergoldung, während, wenn nach dem älteren Verfahren gewisse Stellen vor der Einwirkung des Amalgams geschützt bleiben sollen, ein dicker Ueberzug mit einer Spardecke von Leim und Kreide erforderlich ist, was die Production von feineren Details unmöglich macht.

Es liegt nun den Praktikern ob, zu entscheiden, ob in dem Verfahren von Dufresne in der That ein Fortschritt liegt. Nach einer Reclamation von P. Christofle und H. Bouilhet wäre übrigens schon 1860 die von Dufresne vorgeschlagene Methode als eine Erfindung von Ch. Christofle ausgeübt worden.

---

4) Platinfabrikation. Magnesium etc.

Wagner's eben angeführtem Bericht entnehmen wir folgende Notiz.

Die Aussteller von Platin auf der Pariser Ausstellung waren 1 von England, 1 von Russland, 3 von Frankreich und 1 von Preussen. Die Namen der Aussteller sind folgende:

1) Johnson, Matthey u. Comp. in London (Hatton-Garden);

2) Gebrüder P. u. A. Chapuis in Paris (rue du Renard St. Sauveur 8);

3) Desmoutis und Quennessen in Paris (rue Montmartre 56);

4) Godart und Labordenave in Paris (rue du Bouloi 7);

5) Kaiserliche Münze in St. Petersburg;

6) W. Heräus in Hanau (Provinz Hessen, Preussen).

Von diesen sechs Ausstellern wenden nur zwei zur Darstellung des Platins aus den Platinerzen das Verfahren von Deville und Debray an; in Frankreich, dem Heimathslande der neuen Schmelzmethode, will man seltsamerweise nichts davon wissen und benutzt immer noch im Wesentlichen das alte Verfahren von Wollaston, nach welchem erst Platinsalmiak und durch Glühen desselben Platinschwamm oder Mousse dargestellt wird, welches man durch Zusammenpressen bei starker Rothglühhitze in compactes Platin überführt. Nur eine kleine französische Platinfabrik bezieht ihr Rohplatin von England und sucht es durch Walzen, durch Druck und Prägwerke in die gangbaren Geräthe überzuführen. Das nach der Schmelzmethode erhaltene Platin sei nicht so rein und homogen wie das aus dem Platinschwamm dargestellte — diese Ansicht wird in Paris bei den grösseren Platinfabrikanten festgehalten. In Frankreich löthet man die Platinartikel mit Gold, in der englischen Fabrik von Johnson, Matthey u. Comp. dagegen bekanntlich mit Platin *(soudure autogène)*. Ein französischer Platinfabrikant behauptete, mit Platin allein könne man keine vollkommene Löthung erhalten und es sei stets eine Platinlegirung (mit Gold?), die man anwende. Herr Deville dagegen versicherte, dass man in der Fabrik von Matthey nur Platin und zwar völlig reines zum Löthen benutze.

Die reichste Platinausstellung zeigte die Fabrik von Johnson, Matthey u. Comp. in London, den deutschen Schwefelsäurefabriken und Affiniranstalten, sowie den chemischen Laboratorien (durch die Agentur des Herrn Hector Rössler in Frankfurt a./M.) bereits rühmlichst bekannt. Sie ist die erste und einzige Platinfabrik, welche die Schmelzmethode von Deville und Debray vollständig adoptirt hat und seit fast 8 Jahren mit grösstem Erfolge ausübt*).

Unter den ausgestellten Objecten seien folgende hervorgehoben:

*) Auf der Londoner Ausstellung 1862 hatte Matthey durch einen massiven $2^1/_3$ Centner schweren Platinblock bewiesen, dass die Schmelzung der grössten Platinmasse nach Debray's Schmelzmethode ausgeführt werden kann.

1) ein Concentrirkessel für Schwefelsäure zur täglichen Concentration von 8 Tonnen (8000 Kilogrm. oder 160 Ctr.) Schwefelsäure. Preis 62,500 Frcs.;

2) ein Concentrirkessel für 5 Tonnen (5000 Kilogrm. oder 100 Ctr.) Schwefelsäure täglich. Preis 41,000 Frcs.;

3) ein Barren chemisch reines Platin, von dem Gewichte, das zur Herstellung eines Concentrirkessels für 5 Tonnen erforderlich ist. Preis 27,500 Frcs. (Diess repräsentirt den Platinwerth, folglich bleiben 13,500 Frcs. für die Arbeit.) Das nach der Schmelzmethode erhaltene Platin wird noch unter den Hammer gebracht, und geschmiedet, um es dicht zu machen;

4) mehrere Schwefelsäureheber, die vor der früher üblichen Construction den Vorzug haben, dass sie durch Bayonettverschluss mit dem Kessel in Verbindung stehen und leicht davon getrennt werden können;

5) ein Platinheber für Münz- und Affinirwerkstätten. Preis 7500 Frcs.;

6) Platinröhren mit Platin gelöthet und dann zu beliebiger Länge ausgezogen;

7) eine neue Construction eines Platinhutes (bereits im Jahre 1865 in Deutschland*) beschrieben).

Ausserdem Platindrähte, Platin-Iridium, Natrium-Amalgam (für die Goldgewinnung nach dem Verfahren von W. Crookes), ein 10 Pfund schwerer Obelisk von reinem Magnesium und zalreiche Proben von seltenen Metallen.

Die übrigen Platinaussteller liessen seit der Londoner Ausstellung des Jahres 1862 keinen wesentlichen Fortschritt erkennen.

*) Jahresbericht der chem. Technologie 1865, p. 230.

5) Untersuchung des weissen Ueberzugs und der inneren schwarzen Masse eines Feuersteins von der Insel Rügen.

Von

Dr. K. Frisch.

a) Der weisse Ueberzug wurde mit schwach saurem Wasser abgewaschen, um die anhängende Kreide zu entfernen.

0,6945 Grm. mit kohlensaurem Natron geschmolzen gaben 0,680 Grm. Kieselsäure = 97,91 p.C.

0,6945 Grm. gaben 0,009 Grm. Eisenoxyd und Thonerde = 1,28 p.C.

0,6945 Grm. gaben 0,0055 Eisenoxyd = 0,53 p.C. Eisenoxyd + 0,75 p.C. Thonerde.

1,047 Grm. mit Fluorwasserstoffsäure aufgeschlossen gaben 0,016 schwefelsaures Natron = 0,006985 Natron = 0,66 p.C. dem Spuren von Kali beigemengt waren.

b) Von dem Kern des Feuersteins wurden

1,841 Grm. mit Fluorwasserstoffsäure aufgeschlossen und daraus 0,0120 Grm. schwefelsaures Natron erhalten = 0,005239 Natron = 0,28 p.C.

1,841 Grm. gaben 0,0100 Grm. Eisenoxyd + Thonerde = 0,54 p.C.

a) *Weisser Ueberzug.*		b) *Kern.*	
97,91 p.C.	$\ddot{S}i$	99,18 p.C.	$\ddot{S}i$
0,53 „	$\ddot{F}e$	0,54 „	$\ddot{F}e + \ddot{A}l$
0,75 „	$\ddot{A}l$ 1,28		
0,66 „	$\dot{N}a$ + Spur $\dot{K}$	0,28 „	$\dot{N}a$
99,85		100,00	

XXI.

Ueber das Thallium und seine Verbindungen.

Von

Dr. Carstanjen.

II.

Thalliumoxydulsalze.

Kohlensaures Thalliumoxydul.

Die von Böttger angegebene Darstellungsweise des kohlensauren Thalliumoxydul durch allmähliche Oxydation und Kohlensäureaufnahme von feinvertheiltem metallischen Thallium an der Luft, liefert ein recht schönes, reines Präparat, ist aber zur Darstellung grösserer Mengen doch nicht sehr geeignet, wenigstens in der von ihm angegebenen Form. Man soll nach seiner Vorschrift nämlich das auf einem Filter befindliche, fein vertheilte metallische Thallium mit destillirtem Wasser übergiessen und das jedesmalige Filtrat von Neuem auf das Filter bringen, bis alles Thallium gelöst ist. Schon sehr bald fängt bei dieser Operation das kohlensaure Thalliumoxydul in den Poren des Filters an zu krystallisiren, die Flüssigkeit läuft äusserst langsam durch und es dauert lange, bis man so erheblichere Quantitäten des Salzes gewinnt. Die Darstellung des kohlensauren Tl gelingt ganz leicht durch Zersetzung des schwefelsauren Salzes mit kohlensaurem Baryt. In der Wärme erfolgt die Umsetzung rasch und völlig befriedigend. Der schwefelsaure Baryt lässt sich leicht abfiltriren, das Filtrat ist völlig frei von schwefelsauren Salzen, wie man sich leicht nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Zusatz von salpetersaurem Baryt überzeugen kann. Es ist nöthig, den schwefelsauren Baryt mehrfach mit Wasser auszukochen, da wie ich schon früher bemerkte, fremde Niederschläge die löslichen Thalliumverbindungen sehr hartnäckig zurückhalten. Die abgedampfte und zur Krystallisation gebrachte Lösung des kohlensauren Salzes liefert lange, glasglänzende nadelförmige Säulen von Tl_2O,CO_2; dieselben

sind gelblich gefärbt, nichtsdestoweniger aber ganz rein; die Ursache der gelblichen Färbung scheint organischer Natur zu sein. Versetzt man die gelbgefärbte Lösung der Krystalle mit Alkohol im Ueberschuss, so fällt ein schneeweisses Krystallpulver, während der Alkohol gelb gefärbt bleibt. Durch einmaliges Aufkochen mit Thierkohle lässt sich übrigens jede Spur von Färbung auch aus der wässerigen Lösung entfernen, das Salz krystallisirt dann in wasserhellen, mitunter sehr schön ausgebildeten Krystallen. Das neutrale kohlensaure Thalliumoxydul ist in absolutem Alkohol und Aether ganz unlöslich, schwer löslich in kaltem, erheblich leichter in heissem Wasser; es ist wasserfrei. Bei der Analyse gaben:

1,360 Substanz 1,463 TlO,SO_3, entsprechend 1,184 Tl oder 87,059 p.C. Tl. Die Formel TlO,CO_2 verlangt 87,013 p.C.

Eigenthümlich ist das Verhalten des Salzes in der Hitze. Schon etwas über 150° C. decrepitirt es schwach und schmilzt dann zu einer in der Hitze rothbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten mit hellgelber Farbe erstarrt. Hat man die Erwärmung in einer zugeschmolzenen Glasröhre vorgenommen, so beobachtet man ausser der Abwesenheit von Wasser, dass die entweichenden Dämpfe befeuchtetes blaues Lakmuspapier deutlich röthen. Es giebt also in der Hitze Kohlensäure ab. Der gelbe Rückstand braust mit Säuren nicht auf, scheint also sämmtliche Kohlensäure entwickelt zu haben. Die Lösung reagirt nur auf Oxydulsalz. Schmelzt man das Salz längere Zeit in offenem Tiegel, so bleibt ein schwarzer Rückstand von glänzenden Flittern neben einer gelben Masse, die sich an den Tiegelwandungen leicht heraufzieht. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure, die ohne Kohlensäureentwickelung erfolgt, reagirt mit Ammoniak stark auf TlO_3, mit Salzsäure aber gleichzeitig auf TlO, ist also ein Gemenge beider Verbindungen. Das neutrale kohlensaure Salz reagirt deutlich alkalisch.

Saures kohlensaures Thalliumoxydul.

Versetzt man neutrales schwefelsaures Thalliumoxydul mit einer kalten gesättigten Lösung von doppeltkohlensaurem

Natron, so trübt sich die klare Flüssigkeit beim Erwärmen merklich, bevor eine Kohlensäureentwickelung eintritt und scheidet eine geringe Menge eines, wie es scheint, flockigen Salzes ab. Leitet man durch eine kalt gesättigte Lösung von kohlensaurem Thalliumoxydul mehrere Stunden lang in der Kälte einen Strom von Kohlensäure und setzt zu der so erhaltenen Flüssigkeit etwa das vierfache Volum Alkohol, so erhält man einen weissen Niederschlag, der aus verfilzten Nadeln besteht; aus dem alkoholischen Filtrat scheiden sich schon nach kurzer Zeit reichliche Mengen von feinen, wasserhellen, äusserst zarten Krystallnadeln ab, die beim Trocknen sehr stark zusammenfallen und höchstens ein Zehntel ihres ursprünglichen Volums einnehmen. Das Salz löst sich in ziemlich wenig kaltem Wasser. Die Lösung wird beim Kochen unter Kohlensäureentwickelung getrübt. Die Analyse ergab folgende Resultate:

1,725 Substanz gaben 1,723 TlO,SO_3, entsprechend 1,394 Tl oder 80,811 p.C.

Die Formel $TlO,2CO_2$ verlangt:

79,687 p.C.

Schwefelsaures Thalliumoxydul.

Das metallische Thallium löst sich nicht ganz so leicht wie Zink in verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffentwickelung. Aus der abgedampften Lösung krystallisiren bis 2 Zoll lange, spiessige Krystalle, die sich häufig auch in der breiten Richtung gut ausbilden und Neigung zu Zwillingsbildung zu haben scheinen. Die Zwillingskrystalle gleichen dem isländischen Doppelspath. Die Krystalle sind wasserhell, ziemlich hart und sehr zerbrechlich; sie verwittern nicht an der Luft. Das Salz lässt sich bis über den Schmelzpunkt erhitzen, ohne sich zu zersetzen. Verschiedene Versuche haben gezeigt, dass das Salz vollständig ohne Gewichtsabnahme sich ungefähr bei der Verdampfungstemperatur des Kochsalzes geschmolzen, längere Zeit erhalten lässt. Erhitzt man dasselbe über dem Gebläse, oder befördert direct den Luftzutritt zu der geschmolzenen Masse, so zersetzt es sich allmählich, indem schweflige Säure und Thalliumoxyd (Tl_2O_3)

gebildet wird. Es ist wasserfrei und die Krystalle enthalten auch kein Decrepitationswasser. Die vorbeschriebenen Eigenschaften machen das Salz ausserordentlich geeignet zur quantitativen Bestimmung des Thalliums in den meisten seiner Verbindungen, namentlich da sich auch Schwefelthallium durch Erhitzen mit Salpetersäure und einigen Tropfen Schwefelsäure leicht in schwefelsaures Thalliumoxydul umwandeln lässt. Wird das Salz in einem Strom von reinem Wasserstoffgas erhitzt, so schmilzt es zuerst zu einer klaren, ungefärbten Flüssigkeit, die sich bald schwärzt. Von diesem Moment an fängt das entweichende und angezündete Wasserstoffgas mit blauer Schwefelflamme an zu brennen; das gebildete Schwefelthallium wird also sofort wieder zersetzt und metallisches Thallium gebildet. Als die Erhitzung im Wasserstoffgasstrome längere Zeit fortgesetzt worden war, bestand der Rückstand in der Kugelröhre aus metallischem Tl, Schwefelthallium und schwefelsaurem Thalliumoxydul; es ist mir nicht gelungen, letzteres vollständig auf diese Weise zu zersetzen.

Saures schwefelsaures Thalliumoxydul.

Setzt man zu einer Lösung von metallischem Tl in überschüssiger concentrirter SO_3 wenig Wasser, so scheidet sich ein weisses, scheinbar amorphes Pulver aus, das man auf Biscuitporcellan sammeln und abtropfen lassen kann. Das Salz schmilzt, wenn die zuerst vorhandene überschüssige SO_3 verdampft ist, zuerst ruhig, ohne weitere Dämpfe auszustossen; bei weiterem Erhitzen entwickeln sich plötzlich wieder viele Dämpfe von reiner SO_3, die Masse fängt an dickflüssiger zu werden und man erhält schliesslich das früher beschriebene einfach schwefelsaure Thalliumoxydul. Löst man das zweifachsaure Salz in heissem Wasser, so krystallisirt zuerst nur einfach schwefelsaures Thalliumoxydul heraus. Aus der sauren Mutterlauge scheiden sich nach einigen Tagen ganz kurze, dicke säulenförmige Kryställchen des zweifach schwefelsauren Salzes ab. Dieselben verhalten sich beim Glühen ebenso wie das eben beschriebene zweifach saure Salz.

Salpetersaures Thalliumoxydul.

Metallisches Thallium löst sich in Salpetersäure von allen Säuren am leichtesten. In mässig concentrirter Säure erfolgt die Lösung unter Bildung rother Dämpfe, also unter Zersetzung der Säure; mit ganz verdünnter Säure tritt Wasserstoffentwickelung ein. Man kann also auch beim Tl die Säure von solcher Concentration wählen, dass gar keine Gasentwickelung eintritt; es bildet sich dann, wie bekannt, neben dem salpetersauren Metallsalz salpetersaures Ammoniak. Das salpetersaure Thalliumoxydul ist bedeutend löslicher wie die bisher beschriebenen Salze; namentlich von heissem Wasser wird es in sehr grosser Menge aufgenommen. Es krystallisirt aus der wässerigen Lösung in ziemlich grossen, meist milchweissen und nicht durchsichtigen Krystallen, die ebenfalls vorzugsweise in der Längsrichtung ausgebildet sind. Das Salz ist wasserfrei und ergab bei der Analyse folgende Resultate:

1,206 Grm. Substanz gaben 1,143 TlO,SO_3, entsprechend 0,925 Tl oder 76,699 p.C.

Die Formel des wasserfreien Salzes verlangt 76,691 p.C. Tl.

Das salpetersaure Thalliumoxydul schmilzt in der Hitze zuerst zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die, einer höheren Temperatur ausgesetzt, weisse Dämpfe ausstösst, welche die Flamme schön grün färben. Die flüchtigen Zersetzungsproducte bedürfen ebenso wie die des essigsauren Salzes noch einer besonderen Untersuchung. Die nach längerem Glühen im Porcellantiegel zurückbleibende Masse ist schwarz gefärbt; die wässerige Lösung derselben entwickelt mit SO_3 rothe Dämpfe, enthält also salpetrigsaures Thalliumoxydul. Ammoniak bringt in der Lösung einen braunen Niederschlag hervor; es ist also auch TlO_3 gebildet.

Phosphorsaures Thalliumoxydul.

Die Verbindungen der Phosphorsäure mit Thallium sind vor einiger Zeit von Lamy einer eingehenden Untersuchung gewürdigt worden. Ich beschränke mich hier darauf, über die interessanteste derselben, das unlösliche dreibasisch phosphorsaure Thalliumoxydul einige Beobachtungen mitzu-

theilen. Versetzt man irgend eine neutrale Thalliumoxydullösung mit phosphorsaurem Natron und fügt dann einige Tropfen Ammoniak hinzu, so sieht man nach einigen Augenblicken zuerst nur wenige Krystallnadeln in der Flüssigkeit hin- und herschiessen; sehr bald vermehrt sich die Menge derselben erheblich, namentlich beim Schütteln und wenn die Flüssigkeiten einigermaassen concentrirt waren, so erstarren sie in kurzer Zeit zu einem dicken Brei von seideglänzenden Nadeln. Für neutrale Thalliumoxydullösungen ist die Erscheinung als Reaction recht gut anzuwenden, da selbst in sehr verdünnten Lösungen, wenn auch erst nach längerer Zeit die Krystallbildung eintritt. Die geringste Menge von Ammoniaksalzen aber verhindert die Reaction vollständig; löst man den gebildeten Krystallbrei in einigen Tropfen Säure, z. B. Essigsäure, und fügt dann wieder Ammoniak hinzu, so tritt die Erscheinung nie wieder ein. Auch jedes direct zugesetzte neutrale Ammoniaksalz löst das dreibasisch phosphorsaure Thalliumoxydul mit der grössten Leichtigkeit.

Thalliumoxydul und Chromsäure.

Die Chromsäure verbindet sich mit dem Thalliumoxydul in zwei Verhältnissen und bildet damit ein einfach und ein zweifach saures Salz. Ersteres entsteht, wenn man eine Lösung von Chromsäure kochend vollständig mit einer Lösung von kohlensaurem Thalliumoxydul sättigt oder wenn man ein neutrales Thalliumoxydulsalz mit neutralem chromsauren Kali fällt. Das Salz ist schön gelb gefärbt und dem frisch gefällten chromsauren Bleioxyd sehr ähnlich. In mässig concentrirter Essigsäure ist es in der Kälte ganz unlöslich und wird auch beim Kochen kaum merklich gelöst. Ebenso verhält sich ganz verdünnte Salpetersäure. Auch von verdünntem Ammoniak wird es in der Kälte nicht aufgenommen und beim Kochen nur in Spuren gelöst. Kohlensaures Natron lässt es ebenfalls indifferent. Schon von verdünnter Salzsäure dagegen wird es ziemlich stark angegriffen; concentrirte scheidet sofort Thalliumchlorür ab und die überstehende Flüssigkeit färbt sich durch Reduction grün. Schwefelsäure verwandelt bei grosser Verdünnung die Verbindung in der

Kälte langsam, beim Erwärmen schneller in zweifach saures Salz, sofort an der rothen Färbung zu erkennen. Concentrirte SO_3 wirkt schon in der Kälte eingreifender zersetzend; die Verbindung wird missfarbig, nach einigem Stehenlassen scheidet sich ein schwach violett gefärbtes Pulver ab, die darüber stehende Flüssigkeit ist grün. Wirklich scheint das Thalliumoxydul ausserordentliche Neigung zur Alaunbildung zu haben. Wird die concentrirte schwefelsaure Lösung des chromsauren Salzes vorsichtig verdünnt, so krystallisirt auch direct Chromalaun heraus. Es scheint sich also die Chromsäure zu Gunsten der Alaunbildung zu reduciren. Durch Behandlung mit Schwefelsäure und Alkohol lässt sich aus dem chromsauren Thalliumoxydul mit grosser Leichtigkeit Thalliumchromalaun in zollgrossen Krystallen darstellen. Der betreffende Alaun ist sehr dunkel, fast schwarz gefärbt und im durchfallenden Lichte roth; er zeigt weder in seiner Zusammensetzung noch in seinen sonstigen Eigenschaften irgend einen Unterschied von den andern Chromalaunen.

Saures chromsaures Thalliumoxydul.

Das saure chromsaure Thalliumoxydul entsteht durch Fällung der neutralen Oxydulsalze durch saures chromsaures Kali oder durch Auflösen des kohlensauren Salzes in überschüssiger Chromsäure. Es ist ein rothes, unlösliches Krystallpulver von der Farbe des sauren Kalisalzes. Es setzt sich viel leichter wie das einfach saure Thalliumsalz aus seinen Lösungen ab. Gegen Lösungsmittel verhält es sich fast genau wie ersteres. Die bedeutende Unlöslichkeit beider Verbindungen machen dieselbe unter Umständen recht geeignet zur quantitativen Bestimmung des Thallium.

Mit vielen Salzen lässt sich die Fällung direct vornehmen; sie geschieht am Besten in neutraler, schwach essig- oder salpetersaurer Lösung, auch geringe Mengen von überschüssigem Ammoniak oder kohlensaurem Natron sind nicht schädlich. Das einfach chromsaure TlO lässt sich ohne Zersetzung bis über seinen Schmelzpunkt erhitzen; bevor es schmilzt, färbt es sich wie das chromsaure Bleioxyd bedeutend dunkler. Beim weiteren Erhitzen stösst es Dämpfe aus,

die auf Tl reagiren; die erstarrte Masse ist dann schwarzbraun und zeigt einen krystallinischen Bruch. Verdünnte Säuren lösen daraus Chromoxyd mit grüner Farbe und lassen unzersetzt gebliebenes rothes, chromsaures Salz zurück. Behufs der Analyse wurden die Salze mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, mit Wasser verdünnt und die Lösung mit Alkohol gekocht. Durch kochendes Ammoniak wurde dann das Chromoxyd gefällt, abfiltrirt, geglüht und gewogen. Im Filtrat wurde das Tl durch Schwefelammonium abgeschieden, durch Salpetersäure in schwefelsaures Thalliumoxydul verwandelt und als solches in der bekannten Weise bestimmt. Die Analyse ergab folgende Resultate:

Für Salz I. 1,320 Substanz gaben 0,191 Cr_2O_3, entsprechend 0,252 CrO_3 oder 19,090 p.C. CrO_3.

1,320 Substanz gaben 1,265 TlO,SO_3 oder 1,024 Tl, entsprechend 77,575 p.C.

Für Salz II. 1,024 Substanz gaben 0,248 Cr_2O_3, entsprechend 0,326 CrO_3 oder 31,835 p.C. CrO_3.

1,024 Substanz gaben 0,820 TlO,SO_3, entsprechend 0,663 Tl oder 64,755 p.C. Tl.

Zusammenstellung.

Salz I.

		Ber.	Gef.
Tl	204	77,870 p.C.	77,575 p.C.
O	8	— „	— „
CrO_3	50	19,084 „	19,090 „
	262		

Salz II.

		Ber.	Gef.
Tl	204	65,384 p.C.	64,755 p.C.
O	8	— „	— „
$2CrO_3$	100	32,820 „	31,835 „
	312		

Thalliumoxydul und Uebermangansäure.

Setzt man zu einer neutralen Lösung von schwefelsaurem Thalliumoxydul einige Tropfen einer Lösung von übermangansaurem Kali, so entsteht sofort ein dicker rothbrauner Niederschlag, während die Flüssigkeit, wenn der Nieder-

schlag sich gesetzt hat, wasserhell erscheint. Durch weiteren Zusatz von übermangansaurem Kali, bis die Flüssigkeit roth wird, lässt sich alles Thallium aus derselben entfernen. Bleibt der zuerst gebildete Niederschlag längere Zeit unter Wasser stehen oder wird er auch nur mässig erwärmt, so geht die ursprünglich rothbraune Farbe desselben in reines Braun über. Das Product der Reaction scheint keineswegs einfach zu sein; der Niederschlag besteht weder aus reinem übermangansauren Thalliumoxydul noch aus Thalliumoxyd (Tl_2O_3), obwohl er entschieden beide enthält, wie die folgenden Versuche zeigen.

Fällt man schwefelsaures Thalliumoxydul mit einer unzureichenden Menge von übermangansaurem Kali und filtrirt augenblicklich ab, so erhält man ein wasserhelles Filtrat; setzt man zu demselben Ammoniak im Ueberschuss, so entsteht zuerst ein weisslicher Niederschlag, der sich beim Stehen an der Luft und noch schneller beim Kochen rasch bräunt. Filtrirt man denselben dann ab, wäscht ihn aus und untersucht ihn, so findet man, dass er keine Spur Tl enthält, sondern aus Manganoxydhydrat besteht; es hat sich also offenbar ein Manganoxydulsalz gebildet und man könnte danach vermuthen, dass man sämmtliches niedergeschlagene Tl als unlösliches Oxyd auf dem Filtrum hätte und die Uebermangansäure ganz zu Oxydulsalz reducirt wäre. Diess ist aber nicht der Fall. Versucht man den auf dem Filter befindlichen Niederschlag nämlich mit kaltem Wasser auszuwaschen, so läuft dasselbe nur so lange ungefärbt durch, wie noch überschüssiges Thalliumsalz vorhanden war, von da ab färbt sich die Flüssigkeit wieder roth und es geht Uebermangansäure durch das Filter. Erst nach sehr langem Auswaschen erhält man einen Rückstand auf dem Filter, der kein Mangan mehr enthält. Sehr bemerkenswerth ist es, dass sich die mittleren Oxydationsstufen des Mangan, Mn_2O_3 und MnO_2 bei der ganzen Reaction gar nicht zu bilden scheinen, sondern nur Manganoxydulsalz, während doch von vornherein die höhere Oxydationsstufe des Tl entsteht. Diess lässt sich folgendermaassen nachweisen: Setzt man sofort nach der Fällung der Thalliumlösung durch übermangansaures Kali zu der unfiltrirten

Substanz Salzsäure, so bildet sich eine klare, wasserhelle Lösung und ein Niederschlag von weissem Chlorthallium. Filtrirt man denselben ab, fällt das Filtrat durch Ammoniak bei Gegenwart überschüssiger Ammoniaksalze und filtrirt sehr rasch ab, so enthält der dunkelbraune Niederschlag *nur* Thalliumoxyd (TlO_3) und *kein* Mangan, was vorhanden sein müsste, wenn die Flüssigkeit eine andere Oxydationsstufe des Mangan als Oxydul enthalten hätte. Durch Schwefelsäure oder viel Essigsäure lässt sich der zuerst entstandene Niederschlag einer Thalliumlösung durch übermangansaures Kali lösen, die klare Flüssigkeit reagirt dann ebenfalls gegen Ammoniak auf TlO_3. Es scheint sich also je nach der Concentration der Flüssigkeit ein Theil der Uebermangansäure vollständig zu zersetzen, TlO_3 zu bilden und zu MnO-salz reducirt zu werden, während ein anderer Theil wenigstens vorübergehend mit dem TlO eine Verbindung bildet. In sehr verdünnten Lösungen tritt vorwiegend die erstere, in ganz concentrirten mehr die letzere Reaction ein.

Oxalsaures Thalliumoxydul.

Löst man kohlensaures Thalliumoxydul in reichlich überschüssiger Oxalsäure und verdampft zur Krystallisation, so erhält man ein Salz, das in sehr grossen, schön glänzenden Blättern krystallisirt; dasselbe ist in heissem Wasser viel löslicher wie in kaltem und kann mit kaltem Alkohol abgewaschen werden, in heissem löst es sich ziemlich erheblich. Behufs der Analyse wurde das trockene Salz in einem Platintiegel mit englischer Schwefelsäure übergossen und dieselbe abgeraucht bis keine Gewichtsveränderung mehr eintrat.

2,769 Grm. oxalsaures Salz gaben 1,709 TlO,SO_3, entsprechend 1,383 Thallium oder 49,945 p.C.

Die Formel des vierfach oxalsauren Tl verlangt:

		Ber.		Gef.	
C_8	48	—	p.C.	—	p.C.
H_7	7	—	„	—	„
Tl	204	48,687	„	49,945	„
O_{20}	160	—	„	—	„
	419				

Neutralisirt man verdünnte Oxalsäure vollständig mit kohlensaurem Thalliumoxydul, bis keine Kohlensäureentwickelung mehr eintritt und dampft die Lösung ab, so erhält man kurze säulenförmige Krystalle von neutralem oxalsauren Thalliumoxydul. Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und seine Lösung reagirt deutlich alkalisch. Bei der Analyse gab dasselbe, ebenso wie das vierfach saure Salz behandelt, folgende Resultate:

1,834 Substanz gaben 1,625 TlO,SO_3, entsprechend 1,315 Tl oder 71,701 p.C. Das Salz hat also 3 Atome Wasser und die Zusammensetzung $C_2Tl_2O_4.H_2O + 3H_2O$.

Die Rechnung verlangt 71,831 p.C. Tl.

Das einfach saure Salz schmilzt, nur wenig über 100° C. erwärmt, zuerst in seinem Krystallwasser; es zeigen sich bei weiterem Erhitzen in der weissen, schäumenden Masse hellglänzende Metallkugeln, die bald zusammenfliessen und einen Regulus von reinem metallischen Tl bilden. Es wird dabei kein brennbares Gas entwickelt, sondern nur Wasser und Kohlensäure. Bei der Zersetzung des vierfach oxalsauren Salzes durch Hitze bleibt ebenfalls nur metallisches Thallium zurück; es entwickelt sich aber neben Kohlensäure und Wasser auch Kohlenoxydgas, aus der Zersetzung der überschüssigen Oxalsäure hervorgehend.

Essigsaures Thalliumoxydul.

Kohlensaures Thalliumoxydul löst sich leicht in Essigsäure. Beim Verdampfen scheinen sich zuweilen geringe Mengen eines Salzes abzuscheiden, das sich beim Erkalten nicht vermehrt. Dampft man die Flüssigkeit weiter ab, so färbt sie sich zuerst schwarzbraun und stösst dann äusserst widerlich riechende, heftige Kopfschmerzen und Schwindel erregende Dämpfe aus. Lässt man nun erkalten, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer bräunlichen Masse von krystallinischem Gefüge. Bei gelindem Erwärmen schmilzt die Masse und es treten sehr übelriechende Zersetzungsproducte auf, die eine in die Nähe gebrachte Flamme prachtvoll grün färben; selbst in bedeutender Entfernung von der Verdampfungsstelle und bei nur mässiger Temperatur wirken die Dämpfe augen-

blicklich auf jede Flamme. Bei weiterem Erhitzen bleibt zuletzt eine schwärzliche Masse zurück, die bei Druck oder Reiben Metallglanz annimmt. Dieselbe besteht aus metallischem Tl und feinvertheilter Kohle. Bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich Wasserstoffgas, während die Kohle unverändert bleibt. Oxydsalz (TlO_3) wird gar nicht gebildet; Ammoniak lässt die schwefelsaure Lösung ganz unverändert. Die früher erwähnte festgewordene Masse lässt sich aus absolutem Alkohol krystallisirt erhalten; die Substanz besteht dann aus weichen, weissen perlmutterglänzenden Blättchen, deren Lösung sehr stark alkalisch reagirt und die Haut fast noch heftiger corrodirt wie kaustische Thalliumoxydullösungen; auf die Hand gebracht erzeugt sie sofort einen weissen Fleck und beim Reiben wird die ganze Epidermis entfernt. Aus der alkoholischen Lösung scheidet absoluter Aether eine ölige Flüssigkeit ab, die isolirt zu den oben erwähnten weichen, weissen Krystallblättern erstarrt. Auch dieses reine Salz entwickelt beim Erhitzen eine flüchtige organische Thalliumverbindung, mit deren näherer Untersuchung ich beschäftigt bin.

Das aus Alkohol umkrystallisirte Salz ergab bei der Analyse folgendes Resultat:

2,599 Grm. essigsaures Salz gaben 2,439 TlO,SO_3, entsprechend 1,974 Tl oder 75,951 p.C. Die Berechnung des neutralen essigsauren Salzes verlangt 75,000 p.C.

		Ber.		Gef.	
C_8	48	—	p.C.	—	p.C.
H_8	8	—	„	—	„
Tl_2	408	75,000	„	75,951	„
O_{10}	80	—	„	—	„
	544				

Thallium und Weinsteinsäure.

Neutralisirt man Weinsteinsäure mit kohlensaurem Thalliumoxydul, bis keine Kohlensäureentwickelung mehr erfolgt und dampft die Lösung bis zur Syrupsconsistenz ein, so erhält man nach einigen Tagen grosse, wasserhelle Krystalle des neutralen weinsauren Thalliumoxyduls. Das Salz ist schon von Kuhlmann untersucht worden und erhielt er das-

selbe in äusserst feinen Krystallnadeln. Es scheint demnach dimorph zu sein. Das von mir erhaltene Salz krystallisirte in etwa 2‴ langen und mindestens $1^1/_2$‴ dicken, sehr wohlausgebildeten Krystallen, die dem quadratischen System anzugehören scheinen. Die Verbindung ist in Wasser sehr leicht löslich, aber nicht zerfliesslich. Die Lösung des mehrfach umkrystallisirten Salzes reagirt deutlich alkalisch. An der Luft halten sich die Krystalle unverändert und verwittern nicht. Behufs der Analyse wurde die Lösung mit Schwefelammonium gefällt, das Schwefelthallium durch Salpetersäure und einige Tropfen Schwefelsäure in TlO,SO_3 umgewandelt und als solche bestimmt. Die Analyse ergab folgende Resultate:

2,030 Substanz gaben 1,850 TlO,SO_3, entsprechend 1,497 Tl oder 73,743 p.C. Die Formel verlangt 73,913 p.C.

Setzt man zu einer Lösung des neutralen Salzes freie Weinsteinsäure, so entsteht nach kurzer Zeit ein schwerer krystallinischer Niederschlag von saurem, weinsauren Thalliumoxydul. Das Salz ist in Wasser sehr schwer löslich. Die Krystalle scheinen dem sauren, weinsauren Kali isomorph zu sein. Erhitzt man das neutrale weinsaure Salz im bedeckten Tiegel, so schwärzt es sich zuerst und riecht nach Caramel, dann stösst es weisse Dämpfe aus, die die Flamme schön grün färben und bläht sich stark auf; es hinterlässt eine sehr poröse, leichte Kohle, die kleine Kugeln von geschmolzenem Thallium enthält.

Thalliumchlorür.

Das Thalliumchlorür entsteht, wenn die Lösung eines Thalliumoxydulsalzes mit Salzsäure versetzt wird; es fällt dann zuerst ein äusserst voluminöser, weisser, käsiger Niederschlag, der die grösste Aehnlichkeit mit AgCl hat; nach dem Schütteln setzt sich derselbe aus der Flüssigkeit leicht ab. Bei längerem Stehen wird der Niederschlag feinkörnig und verringert sein Volum beträchtlich. Das Thalliumchlorür ist in salzsäurehaltigem Wasser äusserst schwer löslich, etwas leichter löslich ist es in reinem Wasser, so dass sich, wenn man dasselbe mit reinem Wasser auszuwaschen versucht, das

Filtrat häufig zu trüben beginnt, wenn keine Salzsäure mehr vorhanden ist. Auch in Ammoniak ist das Chlorür fast unlöslich. Kochendes kohlensaures Natron löst es in der Hitze unzersetzt und kann man es aus der heiss gesättigten Lösung krystallisirt erhalten. Schwefelsäure, namentlich concentrirte, verwandelt es unter Salzsäureentwickelung in schwefelsaures Thalliumoxydul, Salpetersäure bildet daraus beim Kochen vollständig Thalliumchlorid, $TlCl_3$, welches dann durch Ammoniak mit brauner Farbe fällbar ist. Im bedeckten Tiegel geschmolzen, bildet es eine hornartige, gelbliche Masse, die mit dem Messer, wenn auch schwer, zu schneiden ist. Das Thalliumchlorür scheint grosse Neigung zu haben, mit anderen Chlormetallen Doppelverbindungen einzugehen. In einer heissen Lösung von Quecksilberchlorid z. B. löst es sich leicht auf und die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem dicken Brei von sehr langen schön seideglänzenden Nadeln der Doppelverbindung. Das neue Doppelsalz ist auffallender Weisse äusserst leicht; es verdampft noch leichter wie Thalliumchlorür und färbt die Gasflamme prachtvoll grün; es eignet sich also besonders dazu, die Flammenreaction auf Tl zu zeigen. Behufs der Analyse wurde eine gewogene Quantität der Verbindung mit Schwefelsäure übergossen, behutsam abgedampft, zuerst langsam, dann stärker bis zur völligen Verflüchtigung des schwefelsauren Quecksilberoxyds erhitzt. Aus dem zurückbleibenden schwefelsauren Thalliumoxydul wurde der Thalliumgehalt berechnet. Zur Bestimmung des Quecksilbers wurde die Substanz in ein Verbrennungsrohr gebracht, welches an der ausgezogenen Spitze zuerst kohlensaures Manganoxydul, dann die Substanz innig mit metallischem Kupfer gemengt und endlich eine 6 bis 7 Zoll lange Schicht von durch H reducirtem Kupfer enthielt. Das vordere Ende des Rohrs war ausgezogen und die abwärts gebogene Spitze tauchte in ein mit Wasser gefülltes Kölbchen. Bei der Ausführung der Analyse wurde zuerst der vordere, mit metallischem Kupfer gefüllte Theil des Rohrs zum lebhaften Glühen gebracht, dann die Substanz allmählich bis zur völligen Zersetzung erhitzt und schliesslich durch die aus dem kohlensauren Manganoxydul entwickelte Kohlensäure der Queck-

silberdampf vollständig in die Vorlage übergetrieben. Das Quecksilber wurde in metallischem Zustand gewogen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

2,313 Substanz gaben 1,421 TlO,SO_3, entsprechend 1,150 Tl oder 49,719 p.C. Tl.

1,374 Substanz gaben 0,334 Hg oder 24,307 p.C. Hg.

Diese Zahlen stimmen sehr gut mit der Formel:

$$TlCl + HgCl_2,$$

welche verlangt Tl = 49,756 p.C. und Hg = 24,390 p.C.

Thalliumchlorür löst sich ziemlich leicht in einer kochenden Chlorzinklösung; beim Erkalten derselben erhält man mehr oder weniger ausgebildete Krystalle einer Doppelverbindung.

In einer schwach angesäuerten Lösung von Roseokobaltchlorid ist das Thalliumchlorür ebenfalls nicht unbeträchtlich löslich; aus der erkalteten Lösung krystallisiren nicht näher untersuchte orangefarbene Nadeln eines Doppelsalzes.

Thalliumjodür.

Die löslichen Thalliumoxydulsalze werden durch Jodkalium sehr vollständig gefällt, so dass letzteres ein ausgezeichnetes Reagens für die löslichen Thalliumverbindungen abgiebt. Mit der Spectralreaction ist aber dieselbe doch durchaus nicht zu vergleichen, selbst eine gewöhnliche Leuchtgasflamme zeigt Tl in einer am Platindraht hineingebrachten Lösung noch deutlich an, wenn durch Jodkalium nach stundenlangem Stehen nur eine schwache Gelbfärbung, aber kein Niederschlag mehr erreicht wird. Das Thalliumjodür ist übrigens in einer jodkaliumhaltigen Lösung noch bedeutend schwerer löslich wie in reinem Wasser, es ist diess ein Umstand, der sich bei Thalliumbestimmungen als Jodür oft höchst unangenehm geltend macht, da wenn das Waschwasser kein Jodkalium mehr enthält, das Filtrat sich so bedeutend zu trüben beginnt, dass man alles Vertrauen zur Sicherheit der Bestimmung verliert. Ein Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure zum Waschwasser verringert den Fehler bedeutend, da bei Gegenwart derselben das Thalliumjodür ebenfalls sehr schwer löslich ist. In der Hitze schmilzt das Thalliumjodür ziemlich

leicht zu einer dunkelbraunrothen Flüssigkeit, die zu einer anscheinend krystallinischen, schmutzig graugelben Masse erstarrt. Dieselbe ist auch noch mit dem Messer zu ritzen, aber doch härter und spröder als das Thalliumchlorür.

Thalliumbromür.

Bromkalium fällt die Thalliumoxydulsalze ziemlich vollständig. Der Niederschlag ist käsig und weiss, dem Chlorür sehr ähnlich, doch zeigt er einen schwachen Stich ins Gelbliche. In der Hitze schmilzt er zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, die beim Erkalten mit hellgelber Farbe erstarrt und die grösste Aehnlichkeit mit dem geschmolzenen Chlorür zeigt.

Thallium und Cyan.

Selbst eine sehr gesättigte Cyankaliumlösung bringt in concentrirten Thalliumoxydulsalzen fast nur eine Trübung hervor; das Thalliumcyanür scheint also sehr leicht löslich zu sein. Eine interessante Doppelverbindung desselben ist das Cyanplatin-Cyanthallium. Ich habe dasselbe auf folgende Weise dargestellt. Zur Darstellung der Platincyanwasserstoffsäure wurde Platincyankalium mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt. Der voluminöse blaue Niederschlag in Wasser suspendirt und HS eingeleitet. Die durch vorsichtiges Eindampfen concentrirte Platinblausäure neutralisirte ich dann mit kohlensaurem Thalliumoxydul. Die Flüssigkeit setzte häufig gelbe Niederschläge von sehr wechselnder Zusammensetzung ab; meistens enthielten dieselben kein Tl, sondern Cyan, Platin und Wasser in wechselnden Verhältnissen. Aus der freiwillig verdunstenden Lösung erhielt ich dann blutrothe Nadeln von $PtCy.TlCy$. Die Krystalle zeigen beim auffallenden Licht lebhaft metallgrünen Flächenschimmer. Ferrocyankalium bringt in concentrirten Thalliumoxydullösungen einen weisslich gelben krystallinischen Niederschlag von Thalliumeisencyanür hervor. Ob derselbe neben dieser Verbindung noch Kaliumeisencyanür enthält, habe ich bis jetzt noch nicht untersucht.

Ferridcyankalium schlägt selbst sehr concentrirte Thalliumoxydullösungen nicht nieder. Nach einiger Zeit entstehen

in der Flüssigkeit dunkelgrüne, grössere Krystalle einer nicht näher untersuchten Verbindung.

Thalliumrhodanür.

Rhodankalium erzeugt in Thalliumoxydullösungen einen starken weissen, käsigen Niederschlag, dem Chlorür sehr ähnlich. Im Ueberschuss des Fällungsmittels ist der Niederschlag beim Erwärmen leicht löslich und aus der erkalteten Lösung krystallisiren schöne grosse, stark glänzende prismatische Krystalle einer Doppelverbindung von Rhodanthallium mit Rhodankalium. In der Hitze schmilzt das Thalliumrhodanür leicht, färbt sich dann dunkler und hinterlässt schliesslich eine schwarze, glänzende krystallinische Masse, die nur aus Schwefelthallium zu bestehen scheint.

Bei der nächsten Abhandlung, die hauptsächlich die Thalliumoxydsalze behandeln soll, habe ich noch einige Oxydulsalze nachzutragen, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

XXII.

Mittheilungen

von

C. F. Schönbein.

I. Ueber die Uebertragbarkeit des vom Terpentinöl und andern ähnlichen organischen Materien aus der Luft aufgenommenen Sauerstoffs auf das Wasser.

Aus schon früher von mir angegebenen Gründen nehme ich an, dass der in dem sogenannten ozonisirten Terpentinöl enthaltene und auf andere Materien noch übertragbare Sauerstoff in dem gleichen Zustande sich befinde, in welchem dieser Körper zur Hälfte im Wasserstoffsuperoxyd vorhanden ist, d. h. als Θ und dass somit das besagte Oel eine dem HO_2 vergleichbare Sauerstoffverbindung sei.

Unlängst ist von mir gezeigt worden, dass nicht nur die sämmtlichen Camphene und sonstigen flüssigen Kohlenwasser-

stoffe, sondern auch manche O-haltigen ätherischen und fetten Oele Sauerstoff in der Weise aufnehmen, dass ein Theil desselben noch im beweglichen oder abtrennbaren Zustande sich befinde. Wie ich glaube, dürfte es als ein weiterer Beweis für die Richtigkeit meiner Annahme gelten, wenn der im Terpentinöl u. s. w. enthaltene Sauerstoff unter Bildung von HO_2 auf das Wasser sich überführen liesse und wie die nachstehenden Angaben zeigen werden, lässt sich eine solche Uebertragung auch leicht bewerkstelligen.

In einer meiner letzten Mittheilungen ist zwar bemerkt, dass weder das Terpentinöl noch irgend ein anderer flüssiger Kohlenwasserstoff, auch wenn noch so reichlich mit beweglichem Sauerstoff beladen, den letzteren an reines Wasser abzugeben vermöge, wie daraus erhellt, dass beim Schütteln solcher Θ-haltigen Flössigkeiten mit blossem Wasser kein Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Bei Anwendung eines kleinen Kunstgriffs lässt sich jedoch diese Uebertragung rasch erzielen, dadurch nämlich, dass man anstatt des reinen Wassers gesäuertes, am Besten solches anwendet, welches etwa 2 p.C. Schwefel- oder Salpetersäure enthält.

Schüttelt man Terpentinöl von 2—3 p.C. Θ-Gehalt mit seinem zwei- oder dreifachen Raumtheile gesäuerten Wassers nur wenige Minuten lang lebhaft zusammen, so wird ein Raumtheil dieser vom Oele getrennten Flüssigkeit mit Hülfe einiger Tropfen verdünnter Chromsäure einen Raumtheil Aether beim Schütteln tief lasurblau färben. Da diese Reaction allein schon die HO_2-Haltigkeit des gesäuerten Wassers ausser Zweifel stellt, so ist die Angabe beinahe überflüssig, dass dasselbe unter ziemlich lebhafter Entbindung von Sauerstoffgas die Lösungen der Permanganate sofort entfärbe, mit den Superoxyden des Mangan und Blei Sulfate oder Nitrate und mit CrO_3 schwefel- oder salpetersaures Chromoxyd bilde.

Der Grund, wesshalb die stärkeren Säuren das Wasser befähigen, dem Terpentinöl u. s. w. beweglichen Sauerstoff zu entziehen, scheint mir in ihrer grossen Neigung zu liegen, mit HO_2 ziemlich innige Verbindungen einzugehen; jedenfalls hat mich dieses Verhalten bewogen, das Θ-haltige Terpen-

tinöl mit gesäuertem Wasser zu behandeln, es für möglich haltend, dadurch den mit dem Camphen vergesellschafteten Sauerstoff zur chemischen Verbindung mit Wasser bestimmen zu können. Nach meinen Versuchen erhält man auch bei Anwendung essig- oder ameisensäurehaltigen Wassers HO_2, obwohl diese Säuren ungleich schwächer als die Schwefel- oder Salpetersäure wirken und hiermit hängt unstreitig die Thatsache zusammen, dass Θ-reiches Terpentinöl längere Zeit auch mit ungesäuertem Wasser geschüttelt, zwar sehr kleine aber mittelst Chromsäure und Aether doch noch nachweisbare Mengen Wasserstoffsuperoxyd erzeugt. Während nämlich das genannte Camphen mit Sauerstoff sich beladet, wird neben harzigen Materien bekanntlich auch einige Ameisensäure gebildet, wesshalb Θ-reiches Terpentinöl ziemlich stark sauer reagirt. Und dass dieser Säuregehalt des Camphens es sei, unter dessen Einfluss ein Theil des vorhandenen beweglichen Sauerstoffs an das Wasser tritt, geht daraus hervor, dass die HO_2-Bildung nicht mehr erfolgt, wenn die Säure des Terpentinöls an ein Alkali gebunden wird, während das neutralisirte Oel mit gesäuertem Wasser geschüttelt, sofort wieder Wasserstoffsuperoxyd erzeugt. Gleich dem Θ-haltigen Terpentinöle verhalten sich das Wachholderöl, Petroleum, Benzol, Lavendelöl u. s. w., nachdem diese Flüssigkeiten längere Zeit mit beleuchteter Luft in Berührung gestanden, wobei ich jedoch bemerken muss, dass das Petroleum und Benzol im Vergleich zum Terpentin-, Wachholder- und Lavendelöl nur spärlich mit Sauerstoff sich beladen, wesshalb sie auch mit gesäuertem Wasser entsprechend kleine Mengen von HO_2 erzeugen.

Da nach meinen Erfahrungen auch die übrigen Kohlenwasserstoffe in Berührung mit atmosphärischer Luft etwas Θ-haltig werden, so ist wohl kaum daran zu zweifeln, dass sie in diesem Zustande mit gesäuertem Wasser geschüttelt, ebenfalls einiges HO_2 bilden werden. Es ist bemerkenswerth, dass selbst bei sehr geringem Θ-Gehalt das Terpentinöl doch schon so viel HO_2 erzeugt, um mit Hülfe des Aethers und der Chromsäure sich nachweisen zu lassen, was nicht auffallen kann, wenn man bedenkt, dass Wasser, welches nur $^1/_{40000}$

HO_2 enthält, ein ihm gleiches Volumen Aether noch deutlich zu bläuen vermag. Schüttelt man Terpentinöl, das nur ein Tausendtel beweglichen Sauerstoffs enthält, mit dem gleichen Raumtheile gesäuerten Wassers einige Minuten lang lebhaft zusammen, so wird ein Volumen des letztern einen Raumtheil Aether noch augenfälligst zu bläuen vermögen. Es lässt sich desshalb gesäuertes Wasser in Verbindung mit Aether und Chromsäure als Reagens auf den im Terpentinöl u. s. w. enthaltenen beweglichen Sauerstoff benützen, zu welchem Behufe man einige Volumina der zu prüfenden Flüssigkeit mit einem Raumtheile gesäuerten Wassers nur kurz zu schütteln und letzteres mit Aether und Chromsäure zusammen zu bringen hat. Sind in dem Camphen u. s. w. auch nur winzige Mengen übertragbaren Sauerstoffs vorhanden gewesen, so wird der Aether schon merklich gebläuet erscheinen, wobei ich jedoch bemerken will, dass als Reagens auf Θ die frische Guajaktinctur in Verbindung mit Blutkörperchen an Empfindlichkeit das gesäuerte Wasser u. s. w. doch noch weit übertrifft. Aus dem Gesagten ist abzunehmen, dass reines Terpentinöl nicht lange mit atmosphärischer Luft in Berührung zu stehen braucht, damit dessen Θ-Haltigkeit in der angegebenen Weise sich ermitteln lasse; ja ich finde, dass schon das meiste im Handel vorkommende Oel so Θ-haltig ist, um mit gesäuertem Wasser nachweisbare Mengen von Wasserstoffsuperoxyd erzeugen zu können.

Da auch die fetten Oele einen Theil des von ihnen aus der Luft aufgenommenen Sauerstoffs noch im übertragbaren Zustand enthalten, so sollte man vermuthen, dass derselbe ebenfalls auf gesäuertes Wasser sich überführen liesse; die Ergebnisse meiner Versuche haben jedoch diese Vermuthung nicht bestätigt, wenigstens ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen, durch Behandlung Θ-haltiger flüssiger Fette mit gesäuertem Wasser auch nur Spuren von HO_2 zu erhalten. Die von mir untersuchten Substanzen waren das Mandel-, Mohn-, Oliven- und Leinöl, welche ich durch längere Berührung mit beleuchteter Luft so Θ-haltig werden liess, dass sie mit Beihülfe von Blutkörperchen die Guajaktinctur auf das Tiefste zu bläuen vermochten.

Mit der Unfähigkeit der Θ-haltigen fetten Oele Sauerstoff an gesäuertes Wasser abzutreten, scheint auch das Unvermögen derselben zusammen zu hängen, wenn mit Wasser der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs ausgesetzt, die Bildung vom Wasserstoffsuperoxyd einzuleiten. In dieser Beziehung verhalten sich die flüssigen Kohlenwasserstoffe auf eine den fetten Oelen genau entgegengesetzte Weise; denn wie jene den mit ihnen vergesellschafteten Sauerstoff an gesäuertes Wasser abtreten, so bestimmen sie auch den mit ihnen in Berührung stehenden Sauerstoff, mit Wasser zu HO_2 sich zu verbinden.

Steht einerseits Terpentinöl oder sonst ein flüssiger Kohlenwasserstoff und Wasser, andererseits ein fettes Oel und ebenfalls Wasser mit Luft in Berührung, so wird zwar in beiden Fällen das Auseinandergehen des neutralen atmosphärischen Sauerstoffs in Θ und Θ' erfolgen, aber während im ersten Falle das auftretende Θ zwischen Terpentinöl und Wasser sich theilt, findet im zweiten Falle eine solche Theilung nicht statt, d. h. nimmt das Wasser kein Θ auf, welche Verschiedenheit des Verhaltens wohl auf nichts anderes sich zurückführen lassen dürfte, als auf eine Verschiedenheit der Stärke, mit welcher einerseits die fetten Oele, andererseits das Terpentinöl und Wasser das auftretende Θ anziehen. Ist die Affinität der Fette zu Θ merklich grösser als diejenige des Camphens und des Wassers, so begreift sich, dass die erstern mit O und Wasser kein HO_2 erzeugen und die gleichen Θ-haltigen fetten Oele nicht einmal an gesäuertes Wasser ihren beweglichen Sauerstoff abtreten können.

Wenn nun nach obigen Angaben Θ-haltiges Terpentinöl u. s. w. an gesäuertes Wasser beweglichen Sauerstoff abgiebt, so sollte man vermuthen, dass durch längeres Behandeln mit der gehörigen Menge solchen Wassers dem Camphen sein ganzer Θ-Gehalt entzogen werden könnte, was aber merkwürdiger Weise nicht der Fall ist, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird. Zum besseren Verständnisse derselben will ich jedoch vorerst an das Verfahren erinnern, welches ich schon seit Jahren zur Bestimmung der Menge des im Terpentinöl u. s. w. enthaltenen beweglichen Sauerstoffs

anwende und welches auf der Fähigkeit des letzteren beruht, die Indigolösung zu entbläuen, d. h. deren Farbstoff zu Isatin zu oxydiren. Ist die Indigolösung so titrirt (mittelst Kalichlorats und Salzsäure), dass zehn Gramm derselben durch ein Milligramm thätigen Sauerstoffs entbläuet werden, bei welcher Verdünnung sie immer noch bis zur Undurchsichtigkeit tief gefärbt ist, so wird ein Gramm Terpentinöl, welches z. B. 100 Grm. dieser Tinctur zu entbläuen vermag, zehn Milligramme oder 1 p.C. beweglichen Sauerstoff enthalten. Da das besagte Oel in der Indigotinctur unlöslich und auch leichter als die letztere ist, so müssen schon aus diesem Grunde beide Flüssigkeiten längere Zeit lebhaft zusammen geschüttelt werden, damit die vollständige Entbläuung der Indigolösung erfolge. Hierzu kommt aber noch, dass unabhängig von ihren Löslichkeitsverhältnissen die Antozonide überhaupt ungleich langsamer als die Ozonide oxydirend auf den Indigo einwirken, wie wir diess z. B. an $HO + \Theta$ und $PbO + \Theta$ sehen, von welchen Superoxyden das erstere trotz seiner Mischbarkeit mit der Indigotinctur letztere nur langsam entbläuet, während das darin unlösliche Bleisuperoxyd beim Schütteln diese Wirkung rasch hervorbringt.

Wurde Θ-haltiges Terpentinöl, von welchem ein Gramm 250 Grm. der titrirten Indigolösung zu entbläuen vermochte, so lange mit gesäuertem Wasser geschüttelt, bis eine frische Portion des letzteren mit dem gleichen Volumen dieses Oels längere Zeit geschüttelt, den Aether mittelst Chromsäurelösung nicht mehr färbte, so bläuete das so behandelte Camphen mit Hülfe der Blutkörperchen doch immer noch die Guajaktinctur auf das Tiefste, wie auch ein Gramm des gleichen Oels noch 124 Grm. der titrirten Indigolösung zu entfärben vermochte, woraus erhellt, dass das Camphen noch eben so viel beweglichen Sauerstoff enthielt, als es davon an das gesäuerte Wasser abgegeben hatte. Dass diese mit gesäuertem Wasser nicht verbindbare Sauerstoffhälfte noch im beweglichen Zustande sich befinde, geht schon aus der erwähnten Entfärbung der Indigotinctur und der Bläuung der Guajaklösung hervor; es lässt sich aber der gleiche Sauerstoff auch noch auf die schweflige Säure, die Eisenoxydul-

salze, auf einen Theil der Basis des Bleiessigs und noch andere oxydirbare Materien übertragen. Anderes Θ-haltiges Terpentinöl, von welchem ein Gramm 160 Grm. Indigolösung zu entfärben vermochte, ebenfalls so lange mit gesäuertem Wasser behandelt, bis es mit letzterem kein HO_2 mehr erzeugte, entbläuete noch die 80fache Menge Indigotinctur, und hiermit völlig übereinstimmende Ergebnisse lieferte jedes von mir bis jetzt untersuchte und an der Luft Θ-haltig gewordene Terpentinöl, d. h. es konnte ihm mittelst gesäuerten Wassers nur die Hälfte seines beweglichen Sauerstoffs entzogen werden.

Das verschiedenartige Verhalten der beiden im Terpentinöl enthaltenen Antheile beweglichen Sauerstoffs gegen gesäuertes Wasser weist auf eine Verschiedenheit ihrer Verbindungszustände hin, zeigt mit anderen Worten, dass die eine Sauerstoffhälfte inniger als die andere chemisch gebunden sei. Da das Terpentinöl keine gleichartige Materie, sondern ein Gemisch zweier isomerer Camphene ist und es kaum einem Zweifel unterliegen kann, dass jedem derselben die Fähigkeit zukomme, mit beweglichem Sauerstoff sich zu beladen, so ist möglich, dass letzterer an das eine dieser Oele minder stark als an das andere gebunden ist, so dass das eine Camphen seinen Θ-gehalt an gesäuertes Wasser abtritt, während nach Art der flüssigen Fette das andere Oel diess nicht thut. Es lässt sich aber auch als möglich denken, dass jedes der Camphene zwei einander gleiche Sauerstoffmengen aufnähme, von denen die eine stärker als die andere gebunden wäre.

Wie man leicht einsieht, würde aus der ersten Annahme folgen, dass die beiden Camphene in gleichen Zeiten auch mit gleichen Mengen beweglichen Sauerstoffs sich belüden, während die andere Annahme eine solche Gleichheit der Sauerstoffaufnahme nicht verlangt. Wäre erstere Ansicht die richtige und bestände ein Zusammenhang zwischen der Fähigkeit eines Camphens, sein Θ an gesäuertes Wasser abzutreten und seinem Vermögen, den Sauerstoff zu bestimmen mit Wasser zu HO_2 sich zu verbinden, so trüge auch nur dasjenige Camphen des Terpentinöls, mit welchem der auf das gesäuerte Wasser übertragbare Sauerstoff verbunden ist, zu der besagten

HO_2bildung bei, während das andere Camphen wie die fetten Oele sich verhielte. Der zweiten Annahme gemäss würden dagegen die beiden Camphene die Erzeugung von Wasserstoffsuperoxyd verursachen.

Zur Beantwortung der vorliegenden Frage dürfte vielleicht als Anhaltspunkt die Thatsache dienen, dass der Θ-gehalt von Terpentinöl, welches in Berührung mit Wasser längere Zeit der Einwirkung des beleuchteten atmosphärischen Sauerstoffs ausgesetzt worden, nicht mehr zur Hälfte auf gesäuertes Wasser übertragbar ist, wie aus folgender Angabe erhellt. Auf 50 Grm. reinen Terpentinöls, mit eben so viel Wasser in Berührung gesetzt, liess ich unter häufigem Schütteln so lange beleuchteten atmosphärischen Sauerstoff einwirken, bis ein Gramm des Oels die hundertfache Menge der titrirten Indigolösung zu entbläuen vermochte. Wurde nun das Θ-haltige Terpentinöl so lange mit gesäuertem Wasser geschüttelt, bis sich damit kein Wasserstoffsuperoxyd mehr erzeugte, so entfärbte ein Gramm des Camphens noch volle 80 Grm. der titrirten Indigotinctur, woraus hervorgeht, dass anstatt der Hälfte nur ein Fünftel seines beweglichen Sauerstoffs auf gesäuertes Wasser sich übertragen liess. Kaum ist nöthig, ausdrücklich zu bemerken, dass das bei diesem Versuche dienende Wasser merkliche Mengen Wasserstoffsuperoxyds enthielt, welche Thatsache einsehen lässt, wesshalb in dem Terpentinöle weniger als die Hälfte auf saures Wasser übertragbaren Sauerstoffs sich vorfand: das fehlende Θ war zum Wasser getreten, um damit HO_2 zu bilden. Dass mit gesäuertem Wasser unter häufigem Schütteln der Einwirkung der Luft ausgesetztes Terpentinöl nicht mit Sauerstoff sich beladet, welcher auf gesäuertes Wasser sich überführen liesse, bedarf eben so wenig ausdrücklicher Erwähnung als die Thatsache, dass unter sonst gleichen Umständen das mit reinem oder gesäuertem Wasser und der Luft in Berührung stehende Oel weniger beweglichen Sauerstoff aufnimmt, als diess das wasserlose Oel thut.

Wie zu erwarten stand, verhalten sich auch andere Camphene ähnlich dem Terpentinöle, wie z. B. das Wachholderöl, welches meinen früheren Angaben gemäss das Wasser so

leicht zur Sauerstoffaufnahme, d. h. zur HO_2-bildung bestimmt. Wurde dieses Camphen, von welchem ein Gramm das Hundertfache der titrirten Indigolösung entbläuete, so lange mit gesäuertem Wasser geschüttelt, bis sich damit kein HO_2 mehr erzeugte, so vermochte ein Gramm desselben noch 51 Grm. der Tinctur zu entfärben, woraus erhellt, dass auch in diesem Falle nur die Hälfte des im Wachholderöl enthaltenen beweglichen Sauerstoffs auf gesäuertes Wasser übergeführt werden konnte. Lavendelöl, von dem ein Gewichtstheil 135 Theile Indigolösung zu entfärben vermochte, entbläuete nach gehöriger Behandlung mit gesäuertem Wasser noch 90 Theile, woraus abzunehmen ist, dass von dem in diesem ätherischen Oel enthaltenen beweglichen Sauerstoff nur ein Drittel auf gesäuertes Wasser sich übertragen lässt.

Da es mir wahrscheinlich war, dass gleich dem Wasser auch das Terpentinöl in einem bestimmten Verhältnisse mit beweglichem Sauerstoff (Θ) sich verbinde, so suchte ich die grösste Menge kennen zu lernen, in welcher derselbe mit dem Camphen sich zu vergesellschaften vermag und wiederholte Versuche haben zu dem Ergebnisse geführt, dass die Beladung des Oels mit solchem Sauerstoff nicht höher als bis zu 5,1 bis 5,2 p.C. getrieben werden kann. Da während dieser Sauerstoffaufnahme als hauptsächlichstes Oxydationserzeugniss Harz sich bildet und hiervon das untersuchte Oel ein Zwanzigstel enthielt, so ergab sich hieraus, dass annäherungsweise 90 Theile des nicht verharzten Camphens mit fünf Theilen beweglichen Sauerstoffs verbunden waren. Nimmt man nun an, dass ein Aequivalent (136) Terpentinöl als solches mit einem Aequivalent Sauerstoff zusammentrete, so wären in 100 Theilen dieser Verbindung 5,5 p.C. — in 95 Theilen also 5,2 p.C. beweglichen Sauerstoffs enthalten, was der durch den Versuch gefundenen Menge sehr nahe kommt. Bei gewöhnlicher Temperatur vermindert sich der Θ-gehalt besagter Verbindung nur langsam, wie aus der Thatsache abzunehmen ist, dass Terpentinöl mit 5 p.C. Θ-Gehalt und ausgeschlossen vor der Berührung mit atmosphärischer Luft nach sechsmonatlichem Stehen noch 3,2 p.C. beweglichen Sauerstoffs enthielt. Ungleich rascher findet diese Verminderung bei er-

höhter Temperatur statt, wie aus den nachstehenden Angaben erhellen wird. Liess man Terpentinöl von 5,1 p.C. Θ-gehalt eine Stunde lang in siedendem Wasser verweilen, so enthielt es noch 2,6 p.C. —, nach dreistündiger Erhitzung 1,7 p.C. — und nach $4^1/_2$stündiger nur noch 1,3 p.C. übertragbaren Sauerstoffs, welche Abnahmen es wahrscheinlich machen, dass bei hinreichend lang fortgesetzter Erhitzung des Oels dessen Θ-gehalt gänzlich verschwinden würde. — Da erwähntermaassen der im Terpentinöl enthaltene bewegliche Sauerstoff nur zur Hälfte auf gesäuertes Wasser übertragbar ist, so war zu ermitteln, ob die bei der Erhitzung des Camphens erfolgende Abnahme beider Sauerstoffantheile gleichmässig oder anders erfolge und der Versuch hat gezeigt, dass ersteres der Fall sei, wie daraus erhellt, dass das Terpentinöl, dessen ursprünglicher Θ-gehalt durch einstündige Erhitzung von 5,1 p.C. auf 2,6 p.C. herabgesunken war, noch 1,35 p.C. beweglichen Sauerstoffs enthielt, nachdem es gehörig lange mit gesäuertem Wasser geschüttelt worden, bei welchem Anlass ich nicht unbemerkt lassen will, dass in allen den oben erwähnten Fällen der Θ-gehalt des Terpentinöls mit Hülfe der titrirten Indigolösung bestimmt wurde.

Was aus dem bei der Erhitzung des Θ-haltigen Camphens verschwindenden Sauerstoff wird, weiss ich dermalen noch nicht zu sagen; so viel aber ist sicher, dass er weder im freien Zustande noch als Kohlensäure entbunden wird, was vermuthen lässt, dass er bei höherer Temperatur mit dem Terpentinöl Harz bilde und diess langsamer auch bei gewöhnlicher Temperatur thue. Nach meinen Versuchen lässt sich aus wässerigem bis zum Sieden erhitzten Wasserstoffsuperoxyd noch ein kleiner Theil des letzteren unzersetzt überdestilliren und in ähnlicher Weise verhält sich auch das Θ-haltige Terpentinöl. Bei heftigem Sieden destillirte ich drei Fünftel eines Oels über, welches einen Θ-gehalt von 3,5 p.C. hatte und fand, dass das Destillat noch 0,5 p.C. beweglichen Sauerstoffs enthielt, während kein solcher mehr in dem Rückstande selbst mit Guajaktinctur und Blutkörperchen nachgewiesen werden konnte, aus welchen Angaben erhellt, dass ein Theil des Θ-haltigen Oels eine Temperatur von

160° auszuhalten vermochte, ohne seinen beweglichen Sauerstoff zu verlieren.

II. Ueber die Anwesenheit beweglich-thätigen Sauerstoffs in organischen Materien.

Bekanntlich giebt es viele unorganische Verbindungen, deren ganzer oder theilweiser Sauerstoffgehalt auf andere oxydirbare Materien leicht sich übertragen lässt, wie z. B. die Oxyde der edlen Metalle, die sogenannten Superoxyde, die Salpeter-, Chrom-, Uebermangansäure u. s. w. Organische Substanzen scheinen ihrer oxydirbaren Natur halber keinen thätigen Sauerstoff enthalten und desshalb auch keine oxydirenden Agentien sein zu können; meine Untersuchungen über das Terpentinöl und andere Camphene haben jedoch gezeigt, dass diese aus so eminent oxydirbaren Elementen zusammengesetzten Materien eine verhältnissmässig grosse Menge (das Terpentinöl volle 5 p.C.) Sauerstoff in der Weise aufnehmen können, dass derselbe auf gewisse Körper, z. B. die schweflige Säure, das Wasser u. s. w. schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht sich überführen lässt und in demjenigen Zustande sich befindet, in welchem der Sauerstoff zur Hälfte in den Superoxyden des Wasserstoffs und Baryums enthalten ist, wesshalb ich auch die genannten sauerstoffhaltigen Camphene als Antozonide bezeichnet habe.

Es giebt jedoch auch organische Materien, welche Oxydationswirkungen hervorbringen, die mir nur durch die Annahme erklärbar zu sein scheinen, dass sie zwar ebenfalls beweglich-thätigen Sauerstoff enthalten, aber von der Art, wie er in den Oxyden der edlen Metalle, dem Bleisuperoxyde, der Uebermangansäure u. s. w. sich vorfindet, d. h. als Ozon, wesshalb solche organische Substanzen für mich Ozonide sind. Und obwohl ich schon in früheren Mittheilungen auf das Vorkommen des ozonisirten Sauerstoffs in organischen Materien aufmerksam gemacht habe, so dürfte es doch angemessen sein, diesen theoretisch interessanten Gegenstand hier etwas einlässlicher zu behandeln.

1) *Ueber die Ozonhaltigkeit des blauen Guajakharzes.* Das

Guajak unterscheidet sich bekanntlich von allen übrigen Harzen dadurch, dass es sowohl durch den freien ozonisirten Sauerstoff als auch durch die Ozonide sofort gebläuet wird, während es gegen den gewöhnlichen Sauerstoff oder die Antozonide, z. B. gegen Wasserstoffsuperoxyd, Θ-haltiges Terpentinöl u. s. w. gleichgültig sich verhält. Die Entstehungsweise des blauen Guajaks und die Thatsache, dass es durch manche ozongierigen Materien sich wieder entfärben lässt, hat mich schon vor Jahren veranlasst, dasselbe als ein organiches Ozonid zu betrachten, welche Ansicht in den nachstehenden Angaben ihre volle Bestätigung finden dürfte.

Ist in dem blauen Guajak Ozon als solches enthalten und letzteres in ähnlicher Weise an das Harz gebunden, wie das Jod an die feuchte Stärke, so muss dieses Θ durch ozongierige Substanzen dem Guajak eben so entzogen und dadurch die Bläuung desselben aufgehoben werden können, wie das Jod aus der Stärke durch jodgierige Materien unter Entbläuung der Jodstärke sich entfernen lässt*). Zu den ozongierigsten Substanzen gehören die Pyrogallussäure, das Hämatoxylin, Brasilin, Anilin und annähernd auch die Gallus- und Gerbgallussäure, wie schon daraus sich abnehmen lässt, dass die mit den Lösungen der genannten Materien behafteten Papierstreifen in ozonisirtem Sauerstoff sofort sich tief färben, um bei gehörig langer Einwirkung des Ozons wieder vollständig sich auszubleichen, was auf einer gänzlichen Verbrennung der Pyrogallussäure u. s. w. beruht. Eben so haben meine Versuche gezeigt, dass das Bittermandelöl durch das Ozon rasch zu Benzoësäure oxydirt wird und auf alle die erwähnten organischen Substanzen auch die sämmtlichen Ozonide kräftigst oxydirend einwirken, während das Wasserstoffsuperoxyd, Θ-haltige Terpentinöl u. s. w. sich unthätig verhalten.

*) Die zu meinen Versuchen dienende Guajaklösung enthielt auf 100 Theile wasserfreien Weingeist einen Theil Harz. Dieselbe nur wenige Sekunden lang mit einem Hundertstel Bleisuperoxyd geschüttelt und dann filtrirt, liefert eine bis zur Undurchsichtigkeit tief gebläuete Flüssigkeit, welche selbstverständlich nichts anderes ist, als eine Lösung des ozonisirten Guajaks, vergleichbar der wässerigen blauen Jodstärke.

Tief gebläuete Guajaktinctur mit Pyrogallussäure, Hämatoxylin oder irgend einer der vorhin genannten ozongierigen Materien zusammengebracht, wird sofort entbläuet, wovon jedoch das Bittermandelöl insofern eine Ausnahme macht, als dasselbe merklich langsamer wirkt. Von den Eisenoxydulsalzlösungen, dem Schwefelwasserstoff und der arsenigen Säure ist bekannt, dass sie bereitwilligst freies oder gebundenes Ozon aufnehmen, und sie vermögen ebenfalls die blaue Guajaktinctur zu entbläuen, die ersteren beinahe augenblicklich, die letztere etwas langsam. Auch fein zertheiltes Zink, Kadmium, Blei, Eisen, Nickel und Kupfer mit blauer Guajaktinctur geschüttelt, welche nur ein Hundertel concentrirter Essigsäure enthält, entfärben beim Schütteln die Harzlösung ziemlich rasch. Vom Wasserstoffsuperoxyd wissen wir, dass es den unorganischen Ozoniden: dem Bleisuperoxyd, der Uebermangansäure u. s. w. Sauerstoff zu entziehen vermag und wenn nun HO_2 auch nicht sehr rasch entbläuend auf die Harzlösung einwirkt, so vermag es dieselbe doch noch zu entfärben, wie daraus erhellt, dass unter sonst gleichen Umständen von zwei Portionen der gleichen blauen Tinctur die HO_2-haltige schon völlig entfärbt ist, während die andere noch tiefblau erscheint.

Alle die erwähnten Reactionen erklären sich genügend durch die Annahme, dass die blaue Harzlösung beweglichen und zwar ozonisirten Sauerstoff enthalte und derselbe ihr durch die genannten ozongierigen Substanzen entzogen werde, was selbstverständlich die Entbläuung der Tinctur zur Folge haben muss.

Bekanntlich entfärbt sich die gleiche Harzlösung auch ohne die Mitwirkung ozongieriger Materien, langsam in der Dunkelheit, etwas rascher im zerstreuten — und am schnellsten im unmittelbaren Sonnenlicht, und eben so haben meine Versuche gezeigt, dass durch wiederholte Bläuung und spontane Entbläuung die Guajaktinctur die Fähigkeit verliert, durch das Ozon oder die Ozonide sich weiter bläuen zu lassen zum Beweise, dass in Folge dieser Vorgänge der chemische Bestand des Harzes verändert wird. Ohne Zweifel geschieht diess dadurch, dass der anfänglich mit dem Guajak verge-

sellschaftete beweglich-thätige Sauerstoff nach und nach wirklich oxydirend auf die Bestandtheile des Harzes einwirkt, welcher Oxydationsvorgang durch das Licht noch namhaft beschleunigt wird.

Bemerkenswerth ist das Vermögen der Alkalien und des Thalliumoxyduls die blaue Guajaktinctur sofort zu entfärben, welche Wirkung nach meinem Dafürhalten darauf beruht, dass diese starken Basen den mit dem Harze vergesellschafteten beweglichen Sauerstoff bestimmen, rasch oxydirend auf das Guajak einzuwirken, was ich daraus schliesse, dass die mittelst Alkalien entbläuete Tinctur durch Neutralisiren mit Essigsäure nicht wieder gebläuet wird. Aber auch die kräftigeren Mineralsäuren, selbst wenn stark mit Wasser verdünnt, verursachen beinahe augenblickliche Entfärbung der blauen Harzlösung, ohne dass deren Bläuung durch die Neutralisation der Säuren wieder zum Vorschein käme.

2) *Ueber den beweglich-thätigen Sauerstoff des Chinons.* Eine der merkwürdigsten organischen Materien ist das Chinon und zwar hauptsächlich desshalb, weil seine wässerige Lösung eine Reihe chemischer Wirkungen hervorbringt, welche durch das Ozon, die Ozonide, das Chlor und das Brom verursacht werden und von denen am bemerkenswerthesten die Folgenden sind: Bläuung der Guajaktinctur *), des mittelst Ferrocyankalium- und Eisenvitriollösung erhaltenen weissen Niederschlags, des freien und an Alkalien gebundenen Indigoweiss, der durch Wasserstoffschwefel (HS_2) entfärbten Indigotinctur (ein für die Nachweisung des in irgend einer Materie enthaltenen beweglichen Sauerstoffs höchst empfindliches und daher empfehlenswerthes Reagens) und des angesäuerten Jodkaliumkleisters; rothgelbe Färbung der farblosen wässerigen Lösung des Brasilins mit starker gelber Fluorescenz (man sehe eine andere Mittheilung über das Brasilin), Röthung der farblosen wässerigen Lösung des Hämatoxylins, anfängliche Röthung und dann tiefe Bräunung des Anilins, Bräunung der

*) Herr Schaer aus Bern, einer meiner früheren Zuhörer, hat diese Reaction des Chinons zuerst beobachtet, welche in Verbindung mit einigen anderen Thatsachen ihn vermuthen liess, dass dasselbe ein organisches Ozonid sein dürfte.

wässerigen Pyrogallus-, Gallus- und Gerbgallussäurelösung, Ueberführung der Ferrocyan- in Ferridcyanwasserstoffsäure, wozu noch die schon bekannte Zersetzung der Jodwasserstoffsäure und Oxydation der schwefligen zu Schwefelsäure kommt. Fein zertheiltes Zink, Kadmium, Blei, Eisen und Kupfer mit wässeriger Chinonlösung einige Zeit geschüttelt, berauben dieselbe der Fähigkeit, die Guajaktinctur und den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen oder irgend eine der oben erwähnten Reactionen hervor zu bringen.

Je nachdem man von der älteren oder neueren Ansicht über die Natur des Chlors ausgeht, wird man entweder die sämmtlichen durch die wässerige Chinonlösung verursachten Reactionen als Oxydationswirkungen ansehen oder aber nur einen Theil derselben, während andere Reactionen auf eine durch das Chinon bewerkstelligte Wasserstoffentziehung zurückgeführt werden müssen, wie z. B. die Bläuung des Indigoweiss, die Zersetzung des Jodwasserstoffs u. s. w. Die Bläuung der Guajaktinctur, Bräunung der Pyrogallussäurelösung, Oxydation von SO_2 zu SO_3 u. s. w. muss jede Theorie als Sauerstoffwirkungen ansehen, wobei es sich von selbst versteht, dass diejenigen, welche die heutige Chlortheorie per analogiam auch zur Erklärung der durch das Chinon hervorgebrachten Oxydationswirkungen anwenden, den hierzu nöthigen Sauerstoff vom Wasser beziehen müssen.

Da ich bekanntlich den Davy'schen Lehren nicht huldige und der Ansicht bin, dass das Chlor übertragbaren und zwar ozonisirten Sauerstoff enthalte, so muss ich auch die durch das Chinon hervorgebrachten Wirkungen anders deuten, als diess die heutige Theorie thut. Für mich ist diese Materie eine Verbindung, in welcher die Hälfte ihres Sauerstoffs im beweglich-thätigen Zustande sich befindet und wenn bei Gegenwart von Wasser das Chinon z. B. die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydirt unter Bildung von Hydrochinon, so geschieht diess nach meiner Ansicht gemäss der Gleichung: $C_{12}H_4O_2O_2 + 2SO_2 + 2HO = (C_{12}H_4O_2 + 2HO) + 2SO_3$. Nach dieser Betrachtungsweise gleichen das gelbe Chinon und das farblose Hydrochinon ($C_{12}H_4O_2 + 2O$ und $C_{12}H_4O_2 + 2HO$) dem Indigoblau und Indigoweiss, welche ich als

$C_{15}H_5NO + \Theta$ und $C_{15}H_5NO + HO$ betrachte. In Uebereinstimmung mit diesen Annahmen schreibe ich daher alle die oben erwähnten durch das wässerige Chinon hervorgebrachten Wirkungen dem in dieser Verbindung enthaltenen thätigen Sauerstoff (Θ) zu und lasse ich das Wasser in keinem Falle zersetzt werden.

Noch giebt es einige andere Thatsachen, welche zu Gunsten der Annahme sprechen, dass in dem Chinon beweglicher Sauerstoff enthalten sei, zu welchem insbesondere die Folgende zu zählen ist. Wird die von der Luft vollkommen abgeschlossene wässerige Chinonlösung der Einwirkuug des unmittelbaren Sonnenlichts ausgesetzt, so fängt die anfänglich lichtgelbe Flüssigkeit bald an (in Folge der eintretenden Bildung von Huminsubstanzen), sich zu bräunen, welche Färbung bei fortgesetzter Besonnung immer tiefer wird. Mit dieser Farbenveränderung geht auch der Verlust des oxydirenden Vermögens der Chinonlösung Hand in Hand, so dass dieselbe nach hinreichend langer Beleuchtung weder die Guajaktinctur mehr zu bläuen noch irgend eine andere der oben erwähnten Reactionen hervorzubringen vermag, während die in völliger Dunkelheit gehaltene und von der Luft völlig abgeschlossene Flüssigkeit die erwähnte Veränderung nur sehr langsam erleidet. Es ist wohl kaum daran zu zweifeln, dass diese Zersetzung des Chinons durch den in ihm enthaltenen beweglichen Sauerstoff bewerkstelligt werde, welcher unter dem erregenden Einflusse des Lichts noch rascher als in der Dunkelheit auf die oxydirbaren Bestandtheile der mit ihm verbundenen organischen Materie einwirkt, in Folge dessen huminartige Substanzen entstehen.

Eine weitere hierher gehörige Thatsache ist die, dass auch bei vollkommenem Ausschlusse des atmosphärischen Sauerstoffs die frische wässerige Chinonlösung unter Verlust ihres oxydirenden Vermögens sich augenblicklich tief bräunt, wenn man in dieselbe Kali, Natron u. s. w. einführt, welche Wirksamkeit der Alkalien wahrscheinlich darauf beruht, dass sie ihrer grossen Neigung halber mit Huminsubstanzen sich zu verbinden, den beweglichen Sauerstoff des Chinons bestimmen, auf dessen Elemente rasch oxydirend einzuwirken.

Kaum ist daran zu zweifeln, dass auch alle chlorhaltigen Substitutionsproducte des Chinons wie letzteres selbst sich verhalten werden, was das Perchlorchinon wenigstens betrifft, so bringt es nach meinen Versuchen alle die oben erwähnten Oxydationswirkungen hervor.

3) *Ueber die Verbindbarkeit des Cyanins mit Ozon.* Vor einigen Jahren suchte ich darzuthun (Verhandl. der Baslerischen naturforsch. Gesellsch. Bd. 4, S. 189; dies. Journ. 95, 385), dass das Cyanin unter Entbläuung mit dem Ozon als solchem sich vergesellschaften lässt und aus dieser Verbindung durch eine Reihe ozongieriger Substanzen: Pyrogallussäure u. s. w. wieder abgeschieden werden könne. Auf diese Arbeit verweisend, will ich nur noch beifügen, dass ausser den dort erwähnten Materien auch das Hämatoxylin, Brasilin und Anilin den thätigen Sauerstoff dem Cyaninozonid sofort zu entziehen und daher die farblose wässerige Lösung dieser Verbindung augenblicklich zu bläuen vermögen. Auch ist am gleichen Orte gezeigt, dass die Lösung des Ohaltigen Cyanins bald die Fähigkeit von selbst verliere, durch die genannten Substanzen sich bläuen zu lassen und zwar ebenfalls wieder rascher im Licht als in der Dunkelheit, eine farblose Flüssigkeit liefernd, welche im Dunkeln des gänzlichen unverändert bleibt, im Sonnenlichte aber, auch bei vollkommenem Ausschlusse des atmosphärischen Sauerstoffs, ziemlich rasch sich bläuet in Folge der Erzeugung eines blauen Farbstoffs, den ich vorläufig seiner Entstehungsweise halber Photocyanin genannt. Ich habe schon damals die Vermuthung geäussert, dass auch die Photocyanin erzeugende Substanz beweglichen Sauerstoff enthalte und dieser es sei, welcher unter dem Einflusse des Lichts zur oxydirenden Thätigkeit angeregt und dadurch die Bildung des Photocyanins bewirkt werde. Meine seitherigen Versuche haben gezeigt, dass schon kleine Mengen von Pyrogallus-, Gallus- und Gerbgallussäure der besagten farblosen Flüssigkeit das Vermögen entziehen, im Lichte Photocyanin zu erzeugen und da dieselbe unter diesen Umständen gerade so gebräunt wird wie die wässerigen Lösungen der genannten Säuren durch das Ozon oder die Ozonide, so dürfte man hieraus wohl schliessen, dass die Pyrogallus-

säure u. s. w. den in der Photocyanin erzeugenden Materie enthaltenen beweglichen Sauerstoff aufnehme. Beizufügen ist noch, dass das Hämatoxylin, Brasilin und Anilin in ähnlicher Weise wirken wie auch die durch Wasserstoffschwefel entfärbte Indigotinctur durch die in Rede stehende Flüssigkeit gebläuet wird.

Die in der Dunkelheit und bei gewöhnlicher Temperatur farblos bleibende Lösung der Photocyanin erzeugenden Materie färbt sich in der Siedhitze anfänglich violett, später blau und geht dann farblos durch ein doppeltes Filtrum, auf welchem das ausgeschiedene und in Weingeist mit gleicher Farbe sich lösende Pigment zurückbleibt, vom Photocyanin jedoch schon dadurch sich unterscheidend, dass es durch die Säure entfärbt wird. Die durchgelaufene farblose Flüssigkeit bleibt ungebläuet wie lange man sie auch der Einwirkung des Lichts aussetzen mag, wie sie auch nicht mehr durch Pyrogallussäure gebräunt wird oder die durch HS_2 entfärbte Indigotinctur zu bläuen vermag u. s. w. Aehnlich der Wärme wirken die Alkalien, welche die fragliche Flüssigkeit anfänglich violett und bei längerer Einwirkung grün färben. So verändert geht sie ebenfalls farblos durch ein doppeltes Filtrum (einen grünen im Weingeist löslichen Farbstoff zurücklassend) und ist unfähig geworden, im Licht Photocyanin zu erzeugen oder die oben erwähnten Reactionen hervorzubringen.

4) *Ueber die Verbindbarkeit des ölbildenden Gases mit Ozon.* Vor vielen Jahren schon habe ich gezeigt, dass beide Materien bei gewöhnlicher Temperatur sofort zu einer Verbindung zusammentreten, welche in Wasser gelöst eine Reihe von Oxydationswirkungen hervorzubringen, z. B. für sich allein Jod aus dem Jodkalium unter gleichzeitiger Bildung von Aethylenjodür auszuscheiden, desshalb den Jodkaliumkleister zu bläuen, die schweflige — in Schwefelsäure zu verwandeln, den aus Ferrocyankalium und Eisenvitriollösung erhaltenen weissen Niederschlag wie auch die durch HS_2 entfärbte Indigolösung zu bläuen vermag. Diese oxydirende Wirksamkeit besagter Lösung verschwindet jedoch wieder von selbst und zwar rascher im Sonnenlicht als in der Dunkelheit unter Bildung von

Ameisensäure und einer beissend riechenden und schmeckenden Materie von noch unbekannter Zusammensetzung. Alle diese Thatsachen scheinen mir zu der Annahme zu berechtigen, dass das Ozon als solches mit dem Aethylen sich vergesellschafte, diese Verbindung aber unmittelbar nach ihrer Bildung anfange in Ameisensäure u. s. w. sich umzusetzen. Nach meinen Versuchen entsteht bei der langsamen Verbrennung des Aethers ausser Aldehyd, Essigsäure, Ameisensäure und der beissenden Materie noch Wasserstoffsuperoxyd und Aethylenozonid, woher es kommt, dass das mit den frischen Erzeugnissen der erwähnten Verbrennung beladene Wasser mit Jodkalium Aethylenjodür zu erzeugen und den Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen vermag, welche Eigenschaft das Wasser aber wieder verliert, langsam in der Dunkelheit, rascher im Lichte.

Die im voranstehenden beschriebenen Thatsachen machen es wahrscheinlich, dass es noch andere organische Verbindungen gebe, welche ähnlich dem blauen Guajak, Chinon u. s. w. sich verhalten und als organische Ozonide betrachtet werden dürfen. Da alle die bis jetzt bekannt gewordenen Materien dieser Art die Eigenschaft besitzen, unter dem Einflusse des Lichts ziemlich rasch eine Umsetzung zu erleiden, welche in den meisten Fällen von einer augenfällig optischen Veränderung (Färbung oder Entfärbung) begleitet ist, so dürfte wohl von den meisten organischen Substanzen, welche unter völligem Ausschlusse des atmosphärischen Sauerstoffs der Einwirkung des Lichts ausgesetzt, derartige Farbenwandlungen erleiden, vermuthet werden, dass sie beweglichen Sauerstoff enthalten. Selbstverständlich würde aber eine solche Thatsache nur als erster Anhaltspunkt für weitere Versuche dienen, durch welche die Vermuthung entweder zur Gewissheit erhoben oder deren Irrigkeit dargethan würde.

Um schliesslich noch ein Wort über die Wahrscheinlichkeit der Annahme zu sagen, dass organische Materien ozonisirten Sauerstoff als solchen enthalten können, erinnere ich an die Thatsache, dass auch das so eminent active Chlor als solches mit manchen organischen Substanzen in Verbindung zu treten vermag ohne denselben den mit ihm sonst so leicht

verbindbaren Wasserstoff zu entziehen, und unlängst habe ich gezeigt, dass dasselbe Chlor mit dem äusserst leicht zersetzbaren Photocyanin sich so verbinden könne, dass jenes durch chlorgierige Materien (SnCl u. s. w.) wieder entzogen und der Farbstoff dadurch in Freiheit gesetzt wird. Wenn nun das mit so starken Affinitäten begabte Chlor (sei dasselbe ein einfacher oder sauerstoffhaltiger Körper) derartige Verbindungen eingehen kann, so sehe ich nicht ein, warum diess nicht auch der ozonisirte Sauerstoff zu thun vermöchte.

III. Einige Angaben über das Guajakharz.

Ich habe in früheren Mittheilungen die alkoholische Lösung dieses Harzes als ein sehr empfindliches Reagens auf freies und gebundenes Ozon und in Verbindung mit Blutkörperchen auch auf den in organischen Materien: Terpentinöl, flüssigen Fetten, Harzen u. s. w. als Antozon enthaltenen beweglichen Sauerstoff mit der Bemerkung empfohlen, dass zu diesem Behufe immer nur die frisch bereitete Tinctur anzuwenden sei, wenn dieselbe den möglichst hohen Grad von Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit besitzen soll.

Der Grund hiervon ist ein mehrfacher. Die Hauptursache, welche das in Weingeist gelöste Guajak unfähig zu machen vermag, mit dem ozonisirten Sauerstoff eine blaue Verbindung hervorzubringen (auf welcher Eigenschaft die Anwendbarkeit dieser Lösung als Reagens beruht) ist das Licht, wie diess die nachstehenden Angaben ausser Zweifel stellen werden. Setzt man bei vollkommenem Ausschlusse der atmosphärischen Luft frisch bereitete Guajaktinctur, welche ein Hundertel Harz enthält und durch die Ozonide: Bleisuperoxyd, Permanganatlösung u. s. w. augenblicklich bis zur Undurchsichtigkeit tief gebläuet wird, nur wenige Stundenlang der Einwirkung des unmittelbaren und möglichst kräftigen Sonnenlichts aus, so verliert sie unter diesen Umständen vollständig und unwiederbringlich die Eigenschaft, durch das Ozon, die Ozonide oder durch Θ-haltige Flüssigkeiten (HO_2, Terpentinöl u. s. w.) unter Beisein von Blut-

körperchen gebläuet zu werden. Worauf diese auffallende Veränderung des Guajaks beruht: Ob auf einer isomeren Modification des Harzes oder etwas anderem, muss ich für jetzt noch unentschieden lassen; nur so viel sei bemerkt, dass die anfänglich beinahe farblose Lösung (mit durchsichtigem und schwach gefärbtem Harze bereitet) unter dem Einflusse des Sonnenlichts um ein weniges gelblicher sich färbt. An der besagten Veränderung hat die Wärme keinen Theil, wie daraus erhellt, dass jene nicht statt findet, wenn die Guajaktinctur in Flaschen, die mit schwarzem Papier umklebt sind, beliebig lange der Einwirkung des stärksten Sonnenlichts ausgesetzt wird, wesshalb kaum nöthig ist, ausdrücklich zu bemerken, dass die in der Dunkelheit und in luftfreien Gefässen Monate lang aufbewahrte Harzlösung durch die Ozonide u. s. w. noch eben so tief als die frisch bereitete Tinctur sich bläuet.

Eine andere Ursache, welche die Reactionsangaben einer älteren Tinctur trüglich machen kann, ist das Vermögen dieser Harzlösung, selbst in schwachem zerstreuten Lichte atmosphärischen Sauerstoff aufzunehmen, wodurch sie allmählich die Eigenschaft erlangt, beim Zufügen von Blutkörperchen sich zu bläuen wie auch den Jodkaliumkleister unter der Mitwirkung verdünnter Eisenvitriollösung ebenfalls blau zu färben, welche Reactionen auf das Vorhandensein kleiner Mengen von Wasserstoffsuperoxyd hinweisen. Nach meinen Versuchen begünstigt bekanntlich die Anwesenheit von Camphenen, Harzen u. s. w. im Weingeiste, der mit atmosphärischer Luft in Berührung steht, die Bildung von HO_2, welche Wirksamkeit auch dem Guajak zukommt. Setzt man unter häufigem Schütteln frisch bereitete Guajaktinctur von nur 1 p.C. Harzgehalt bei Gegenwart atmosphärischer Luft der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichts aus, so bringt sie schon nach wenigen Tagen alle Reactionen des genannten Superoxyds hervor (selbst die so charakteristische, mit Hülfe der Chromsäure den Aether lasurblau zu färben) ohne jedoch durch Blutkörperchen sich bläuen zu lassen, was sie aber beim Zufügen frisch bereiteter Harzlösung thut. Dass die erstere Tinctur für sich allein durch Blutkörperchen nicht

mehr gebläuet wird, rührt von der Wirkung des Sonnenlichts her, welches erwähntermaassen die Bläuungsfähigkeit des gelösten Harzes ziemlich rasch aufhebt, während das so veränderte Guajak gleich den übrigen Harzen unter der Mitwirkung des Lichts immer noch den vorhandenen Sauerstoff anzuregen vermag, mit Weingeist Wasserstoffsuperoxyd zu erzeugen. Wirkt der Sauerstoff bei schwachem zerstreuten Licht auf die Guajaklösung ein, so haben sich unter diesen Umständen schon nachweisbare Mengen des Superoxyds gebildet, ehe noch die Bläuungsfähigkeit der Tinctur durch besagtes Licht völlig zerstört ist, welche sich daher auch noch durch Blutkörperchen bläuen lässt.

Wenn nun den voranstehenden Angaben gemäss unmittelbares Sonnenlicht das Verhalten des in Weingeist gelösten Guajaks verhältnissmässig rasch verändert, so ist wohl für gewiss anzunehmen, dass auch zerstreutes Licht, wenn auch langsamer, doch die gleiche Wirkung hervorbringe, wesshalb man jedenfalls am Sichersten geht, frisch bereitete Guajaktinctur anzuwenden, wenn dieselbe als möglichst empfindliches und zuverlässiges Reagens auf thätigen Sauerstoff dienen soll. Die Thatsache, dass eine organische Materie im gelösten Zustand durch das blosse Licht nicht unwesentlich verändert wird, lässt vermuthen, dass auch noch andere vegetabilische Substanzen unter ähnlichen Umständen, entweder isomer oder anderweitig umgewandelt werden und dass wir von solchen durch das Licht bewirkten Veränderungen noch so wenig wissen, mag hauptsächlich daran liegen, dass uns die Mittel fehlen, mit deren Hülfe derartige Stoffwandlungen ermittelt werden könnten.

So gross auch schon die Zahl der bekannten Thatsachen ist, welche die chemische Wirksamkeit des Lichts darthun, so muss man doch zugeben, dass die theoretische Photochemie immer noch in einem embryonischen Zustande sich befindet, der um so bedauerlicher ist, als die unzähligen in dem lebenden Organismus der Pflanzen stattfindenden Stoffwandlungen so lange ein unauflösliches Räthsel bleiben müssen, bis durch die Entdeckung fundamentaler photochemischer Thatsachen die chemische Thätigkeit des Lichts uns zum besseren Ver-

ständniss gebracht sein wird. Für jetzt ist uns wenig mehr bekannt als die materiellen Bedingungen, an welche das Wachsthum der Pflanzen d. h. die Bildung vegetabilischer Materien geknüpft ist; wie aber durch die lebendige Zelle aus Kohlensäure, Wasser, einigen Stickstoffverbindungen und mineralischen Substanzen ein Heer verschiedenartigster Stoff gebildet werden, davon wissen wir noch nichts und nur so viel ist sicher, dass das Agens des Lichts dabei eine noch tiefer gehende Rolle spielt als selbst die Wärme. Es bietet daher der Chemismus der Pflanzenwelt ein Forschungsgebiet dar, auf welchem sicherlich noch die grössten Entdeckungen in Aussicht stehen, die einmal gemacht, nicht fehlen können, auch auf viele noch dunkle Erscheinungen der unorganischen Chemie ein erhellendes Licht zu werfen.

IV. Ueber das Brasilin und dessen Fluorescenz.

Für den Handel wird seit einiger Zeit Brasilin in der hiesigen Geigy'schen Farbenfabrik dargestellt, dem sie die empirische Formel $C_{44}H_{20}O_{14}$ giebt, und durch die Güte des Herrn Geigy in Besitz dieses Chromogens gesetzt, habe ich damit gelegentlich einige Versuche angestellt, deren Ergebnisse für den Chemiker und Physiker von einigem Interesse sein dürften.

Zunächst sei bemerkt, dass das Geigy'sche frisch bereitete reine Brasilin honiggelbe Krystalle darstellt, welche ein schwefelgelbes Pulver liefern und in vollkommener Dunkelheit auch diese Färbung behalten, nicht aber im Lichte, für welches das Brasilin äusserst empfindlich ist. Legt man einen rein gelben Krystall in kräftiges Sonnenlicht, so erscheint er schon nach wenigen Minuten deutlich morgenroth, welche Färbung mit der Dauer der Besonnung immer tiefer wird und ist das feingepulverte Chromogen über Papier ausgebreitet, so färbt es sich in der Sonne beinahe augenblicklich gelbroth. Auch das zerstreute Licht bringt diese Wirkung hervor, langsamer zwar, doch aber noch immer ziemlich rasch, woher es kommt, dass die in Gläsern aufbewahrten Brasilinkrystalle an den Wandungen sich röthen, während sie im Innern gelb

bleiben. Dieser so überaus grossen Empfindlichkeit gegen das Licht halber muss daher das Chromogen in völlig dunkeln Gefässen aufbewahrt werden, wenn es unverändert bleiben soll. Kaum ist nöthig zu bemerken, dass die mit Brasilinlösungen getränkten Papierstreifen im Lichte den gleichen Farbenwechsel zeigen. Worauf letzterer beruhe, ob auf einer durch den beleuchteten Sauerstoff bewirkten Oxydation oder einer isomeren Modification des Brasilins, wage ich noch nicht zu sagen und nur das sei bemerkt, dass die dem Sonnenlicht ausgesetzten Krystalle nicht nur auf der Oberfläche, sondern durch und durch sich röthen, welche Veränderung sie auch unter Wasser, Aether, Benzol u. s. w. erleiden.

Das noch gelbe Brasilin löst sich etwas spärlich in Wasser auf, eine deutlichst süss schmeckende Flüssigkeit liefernd, die so gut als farblos ist, durch Säuren nicht verändert, durch Alkalien tief geröthet wird, welche Färbung bei Zusatz von Säuren sofort in Gelb übergeht. In Weingeist und Aether löst sich das Brasilin etwas reichlicher als in Wasser und zwar mit lichtgelber Farbe, wobei zu bemerken ist, dass die letztere Lösung auch bei Gegenwart von Sauerstoff durch Ammoniakgas nicht geröthet wird, diess jedoch bei Zusatz von Wasser sofort thut, ohne dass aber der obenaufschwimmende Aether gefärbt würde.

Die wässerige farblose Brasilinlösung färbt sich an der Luft bald röthlich, später gelbroth werdend, mit welcher Farbenveränderung die Flüssigkeit die Eigenschaft erlangt, mit goldgelbem Licht zu fluoresciren, welche Erscheinung um so stärker auftritt, je tiefer die Lösung sich färbt. An der frischen noch farblosen Flüssigkeit bemerkt man noch keine Fluorescenz, führt man aber mittelst einer Linse einen Lichtkegel in die Lösung ein, so lassen sich doch Spuren dieser Erscheinung wahrnehmen; es ist indessen wahrscheinlich, dass dem völlig reinen Brasilin keine Fluorescenz zukomme und dieselbe von kleinen Mengen einer ihm beigemengten Materie herrühre, entstanden in Folge der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf das Brasilin. Mit Hülfe der Ozonide lässt sich die Fluorescenz augenblicklich im stärksten Grade hervorrufen, am bequemsten so, dass man hundert

Theile der farblosen Brasilinlösung mit einem Theile fein gepulverten Mangansuperoxyds einige Augenblicke schüttelt und dann filtrirt. Wie der Braunstein und die übrigen Ozonide wirkt auch das Chinon auf die wässerige Brasilinlösung ein, während das Wasserstoffsuperoxyd für sich allein gleichgültig gegen das Chromogen sich verhält, jedoch bei Anwesenheit von Platin die Wirksamkeit eines Ozonids zeigt. Zu erwähnen ist noch, dass die farblose Brasilinlösung durch die Ozonide nicht nur augenblicklich fluorescirend, sondern auch tief roth gefärbt wird.

Durch welche Mittel aber auch die Fluorescenz der besagten Lösung hervorgerufen worden sein mag, so ist sie nicht beständig und vermindert sich so, dass nach einigen Wochen auch die von der Luft vollkommen abgeschlossene Flüssigkeit nur noch schwach fluorescirt. Säuren heben die Fluorescenz augenblicklich auf, ohne dass dieselbe durch Neutralisiren wieder zum Vorschein käme. Vorläufige mit Herrn Prof. Hagenbach angestellte Versuche haben dargethan, dass die in Rede stehende Fluorescenz durch alle sichtbaren Theile des Sonnenspectrums, das Roth inbegriffen, hervorgerufen wird, selbstverständlich aber mit verschiedener Stärke, worüber späterhin mein College genauere Mittheilungen machen wird. Die alkoholische und ätherische Brasilinlösung zeigt anfänglich keine Fluorescenz, erlangt jedoch diese Eigenschaft in augenfälliger Weise und zwar ebenfalls mit gelbem Lichte. Ueber die chemische Natur der fluorescirenden Materien lässt sich dermalen noch nichts sagen; da dieselbe aber immer bei der Einwirkung oxydirender Agentien zum Vorschein kommt, so steht zu vermuthen, dass sie das Erzeugniss einer Oxydation des Brasilins, jedoch von umsetzbarer Natur sei, wie aus dem allmählichen Verschwinden der Fluorescenz zu schliessen sein dürfte.

XXIII.

Zwei neue Anilinderivate.

Von

Justus Wolff.

Im Jahre 1861 fanden Persoz, de Luynes und Salvetat, dass durch 30stündige Einwirkung von überschüssigem Anilin auf wasserfreies Zinnchlorid in einer geschlossenen Röhre bei einer Hitze von 180—200° C. sich Anilinblau bilde (Compt. rend. t. 1861. No. 14, p. 100).

Etwas später zeigte J. J. Coleman, dass man auch mit Antimonchlorid dasselbe Resultat erhalte (London Journal of arts 1861. June, p. 348).

Den 28. März 1862 nahm Delvaux in Paris ein Brevet auf die Bereitung eines blauen und grünen Farbstoffs durch längeres Erhitzen einer Mischung von salzsaurem Anilin mit Anilin bei circa 220° C.

Nachdem ich diese Angaben geprüft und gefunden hatte, dass der Verlauf des Processes bei allen dreien identisch sei, machte ich den Versuch mit einer Mischung von krystallisirtem wasserhaltigen Zinnchlorid und einem Ueberschusse von Anilin unter denselben Verhältnissen und erhielt auch dabei immer dasselbe Blau unter ganz gleichen Erscheinungen.

Aus dem Brevet von Delvaux erhellt, dass zur Darstellung dieses blauen Farbstoffs die vorausgegangene Bildung eines Metallanils wie Stannanil und Stibanil nicht nöthig sei.

Von vornherein sollte man glauben, dass, da sich bei diesem Processe zuerst Fuchsin bildet, welches dann in Blau übergeht, er dasselbe Product liefern müsse, wie das Verfahren der Darstellung von Anilinblau nach Girard & de Loire; dem ist aber nicht so, da sich der Verlauf und das Product des Persoz'schen Verfahrens wesentlich vom Girard'schen unterscheidet und sich folgendermaassen darstellt:

Zuerst geht die bräunlichgelbe Flüssigkeit in ein tiefes Roth über, indem sich Fuchsin bildet.

Alsdann verschwindet diese Färbung und macht einer

tiefbraunschwarzen Farbe Platz, welche nach und nach in ein dunkelstes Grün übergeht.

Der ganze Process verläuft ohne Ammoniakentwicklung.

Die erhaltene grünschwarze, dickflüssige Masse färbt beim Auskochen mit Wasser dasselbe tiefgrün.

In diesem Wasser färbt sich Seide und Wolle unansehnlich grün. — Dieser Umstand scheint Delvaux veranlasst zu haben, einen grünen Farbstoff als Resultat dieses Processes anzunehmen und damit ein Brevet auf die Darstellung eines grünen Farbstoffs zu erlangen.

Die erhaltene grüne Färbung auf Seide und Wolle ist, wie weiter unten nachgewiesen wird, ein Gemisch zweier Stoffe und so unecht, dass sie nach wenigen Stunden am Sonnenlichte verschwindet.

Kocht man die erhaltene Rohmasse so oft mit Wasser aus, bis sich dasselbe nicht mehr blau färbt und versetzt man alle die zusammengegebenen Auskochungen mit Kochsalz, so fällt ein harzartiger schwärzlicher Körper nieder.

Digerirt man den Niederschlag mit Aether, so färbt sich letzterer gelb. Die ätherische Lösung, vom festen Farbstoffe getrennt und verdunstet, hinterlässt eine gelbe ölige Substanz, welche ein Gemenge von Anilin und einem gelben dickflüssigen Oele ist, denn wenn man diesen Körper in Spiritus löst und von der Spirituslösung ein Bischen in heisses Wasser giebt, so färbt sich darin eingetauchte Seide gelb und fühlt sich nach dem Färben harzig an.

Dieser mit Anilin gemengte gelbe Körper besitzt keinen oder einen sehr schwachen Geruch, aber einen äusserst brennenden Geschmack, ist in Wasser schwer löslich und leicht löslich in verdünnten Säuren; die so gebildeten Salze verflüchtigen sich in kochendem Wasser. Die geringste Spur dieser Substanz, sowie ihrer Salze, bewirkt auf der Haut ein heftiges Brennen und Jucken, ohne dass letztere davon geröthet wird.

Ich hatte mit einer meiner Fingerspitzen einen Tropfen von einer Glasplatte gewischt; nachdem ich hierauf meine Hände sorgfältig mehreremale mit Seife gewaschen hatte, so

fühlte ich dennoch nach acht Stunden überall an meinem Körper, wohin ich mit der Fingerspitze kam, ein heftiges Brennen und Jucken, ohne dass sich die Haut an diesen Stellen geröthet gezeigt hätte.

Da diese Eigenschaft, wiewohl in sehr verringertem Maassstabe dem Phenyloxydhydrat gleichfalls zukommt und unser öliges Product ein Phenylderivat sein muss, nannte ich es Phenylin.

Bestimmung des Siedepunktes und Studium der anderen Eigenschaften des Phenylens war mir wegen Mangel an Material und Zeit bisher noch nicht möglich.

Der mit Kochsalz gefällte und mit Aether ausgezogene Farbstoff wurde wieder gelöst und mit Kochsalz gefällt und diess so oft wiederholt, bis er beim letzten Auflösen keine schwarze unlösliche Substanz mehr zurückliess. Man erhält dadurch ein Blau, welches Persoz „Bleu de Paris" nannte und welches ähnlich färbt, wie das unter dem Namen Lyoner Blau im Handel vorkommende Product.

Merkwürdigerweise erscheint aber diese Färbung am künstlichen Lichte grünblau, während sie am Tage einen röthlichen Stich besitzt. Man kann damit Seide, Wolle und Baumwolle recht hübsch färben, letztere giebt aber beim Seifen wieder allen Farbstoff ab.

Obgleich nun dieser Blaubildungsprocess, sowie dessen Product gänzlich verschieden ist von dem von Girard & de Loire entdeckten, so ging doch merkwürdigerweise durch alle Journale und Werke, welche über diesen Gegenstand verhandelten, die weiter oben entfaltete Ansicht, dass beide Processe insofern die gleichen wären, als in beiden das Fuchsin auf dieselbe Art und Weise in Blau übergeführt würde.

Ebenso wurden die Producte für identisch gehalten.

Richtig ist es wohl, dass bei dem Verfahren der Blaudarstellung mit Zinnchlorid, Antimonchlorid und Salzsäure einerseits und Anilin im Ueberschusse andererseits zuerst Fuchsin entsteht, aber die Umwandlung von Fuchsin in Blau geht in ganz anderer Weise von Statten, wie die nach Girard & de Loire.

In folgender Tabelle habe ich es versucht, den Verlauf der beiden Processe nebeneinander zu stellen, um den zwischen denselben bestehenden Unterschied zu zeigen.

Verlauf des Processes der Blaubildung nach Persoz, de Luynes & Salvetat, Coleman und Delvaux.	Verlauf des Processes der Blaubildung nach Girard & de Loire.
a) Fuchsinbildung;	a) Fertiges Fuchsin in Anilin;
b) die rothe Farbe geht in dunkelbraun über;	b) die rothe Farbe geht in Violett über;
c) dabei keine Spur Ammoniakentwickelung;	c) dabei schwache Ammoniakentwickelung;
d) die braune Farbe geht in dunkelgrün über;	d) die violette Farbe geht in Blau über;
e) dabei keine Ammoniakentwickelung.	e) dabei sehr starke Ammoniakentwickelung.

Ebenso sind die Producte verschieden und zwar:

Blau direct aus Anilin mit Zinnchlorid, Antimonchlorid und Salzsäure dargestellt.	Blau aus fertigem Fuchsin und Anilin unter Beigabe organischer Säuren oder Salze dargestellt.
1) In Wasser leicht löslich;	1) In Wasser vollkommen unlöslich;
2) in kochsalzhaltigem Wasser schwer löslich;	2) in kochsalzhaltigem Wasser ganz unlöslich;
3) in Salzsäure unlöslich, daher durch Salzsäure fällbar aus wässeriger Lösung;	3) in Salzsäure unlöslich;
4) wird durch schwach oxydirende Mittel verändert;	4) wird durch schwach oxydirende Mittel nicht verändert;
5) Färbung röthlichblau bei Tageslicht, grünblau bei künstlicher Beleuchtung.	5) Färbung schwach grünblau bei Tageslicht, violett bei künstlicher Beleuchtung.

Die Ansicht von der Identität beider Processe sprach zuerst E. Kopp in seinem ausgezeichneten Werke: Examen de matières colorantes arteficielles, dérivées du Goudron de houille 1861, p. 79 aus und machte von da aus die Runde. Hochschätzend die grossen Verdienste, die sich Herr E. Kopp durch diess Werk um die Theorie und Praxis der künstlichen Theerfarbstoffe erworben hat, finde ich doch die in den obigen Tabellen angeführten Unterschiede zu wichtig, um nicht diesen allgemein gewordenen Irrthum zu berichtigen.

In der letzten Tabelle erwähnte ich als Unterscheidungsmerkmal des Persoz'schen Blau vom gewöhnlichen Anilinblau, dass das erste durch schwache Oxydationsmittel verändert wird, was beim letzteren nicht der Fall ist.

Kocht man z. B. eine Lösung von 1 Theil Bleu de Paris in 50 Theilen Wasser mit 2—3 Theilen Bleisuperoxyd und circa 6 Theilen Schwefelsäure und filtrirt, so erhält man eine grüne Lösung in der sich Seide und Wolle prachtvoll russischgrün färben.

Diese Färbung erscheint beim künstlichen Lichte besonders schön. Das Endproduct der Oxydation, welches man durch Anwendung der doppelten Quantität Schwefelsäure und Bleisuperoxyd erhält, ist ein schön strohgelbfärbendes Pigment, löslich in Wasser und unlöslich in Salzsäure, durch welche es gefällt wird. Dasselbe stellt im getrockneten Zustande ein braunes in Wasser und Weingeist leicht mit gelber Farbe lösliches Pulver dar.

Ich benenne es zum Unterschiede von den vielen anderen gelben Anilinfarbstoffen mit dem Namen *Xanthalin*.

Dieser Farbstoff zeichnet sich besonders dadurch aus, dass er mit der geringsten Spur Zinnchlorür oder vielleicht auch mit einer anderen reducirenden Substanz augenblicklich ein prachtvolles Grün bildet, ja sogar bei Einwirkung einer grösseren Quantität von Zinnchlorür in ein grünstichiges Blau übergeht.

Hat man Seide oder Wolle mit Xanthalin gelb gefärbt und zieht sie hierauf durch warmes Wasser, welches nur eine Spur Zinnchlorür enthält, so geht die Färbung augenblicklich in gelblichgrün über, giebt man mehr Zinnchlorür in das warme Wasser, so wird die Färbung rein grün und bei Ueberschuss des Salzes schön blau.

Um den grünen Farbstoff aus dem Xanthalin darzustellen, löse man 5 Theile des letzteren in 100 Theile Wasser, welches schwach angesäuert ist, auf, gebe hierauf eine Lösung von 1 Theil Zinnchlorür in Wasser zu, erwärme einige Zeit und versetze mit Kochsalz und Salzsäure.

Es fällt ein prachtvoll grün färbendes Pigment in dunkelgrünen Flocken nieder, welche beim Trocknen einen schön

rothen metallischen Reflex annehmen. Dasselbe eignet sich sowohl zum Färben, wie auch zum Druck auf Seide und Wolle.

Zu diesem Zwecke löst man es in Alkohol von 90 p.C. wie Fuchsin auf und färbt oder druckt damit wie mit Fuchsinlösung.

Es ist möglich, jede Nuançe Grün darzustellen, denn je nachdem man mehr oder weniger Zinnchlorür verwendet, erhält man ein bläulicheres oder gelblicheres Grün.

Alles Grün, welches man auf diese Art aus dem Xanthalin erhält, besitzt beim künstlichen Lichte ein prachtvoll grünes Feuer, wie kein anderer grüner Farbstoff zeigt.

Friedensau, den 4. September 1867.

XXIV.

Beitrag zur Kenntniss des Orleansfarbstoffs.

Von

W. Stein.

Nachdem Bolley die Untersuchung des Orleansfarbstoffs wiederholt veranlasst und dessen Zusammensetzung zu $C_{10}H_6O_4$ festgestellt hat (dies. Journ. **93**, 359), würde ich eine Untersuchung desselben nicht mehr für erforderlich gehalten haben, wäre mir nicht durch meinen Freund de Vry sehr werthvolles Material für eine solche Untersuchung zugekommen. Dr. de Vry hatte nämlich auf Java frische Früchte der *Bixa orellana* mit alkalischem Wasser zerrührt, durch ein Sieb geseiht, mit Schwefelsäure übersättigt und den Niederschlag ausgewaschen und getrocknet.

Dieses den Orleans in der reinsten Form darstellende Material bestand aus einzelnen harten Stückchen von der Farbe des Englisch Roth; auf dem Bruche etwas dunkler als auf der Aussenfläche.

Durch Auskochen mit Wasser wurde zuerst ein gelblich trübes, später ein klares Filtrat von gelber Farbe im durchfallenden, von grüner im reflectirten Lichte erhalten. Noch später kamen wieder Filtrate, die einen solchen Dichroismus nicht besassen.

Der wässerige Auszug reagirte sauer, enthielt einen durch Kohle entfernbaren Bitterstoff und nach Entfernen desselben noch einen Körper, welcher alkalische Kupferlösung reducirte. Gerbstoff konnte nicht nachgewiesen werden; in der Asche fand sich reichlich Phosphorsäure.

Der Abdampfungsrückstand wurde durch Schwefelsäurehydrat nur braun gefärbt.

Zur Extraction des Fettes*) wendete ich zuerst Petroleumäther an, welcher nur wenig Bixin löst, aber auch das Fett nur unvollständig auszieht. Es war desshalb nach achtmaligem Auskochen mit diesem Mittel nöthig, noch ebenso oft mit Aether zu extrahiren, um das Fett vollständig zu entfernen. Uebrigens betrug es nach annähernden Bestimmungen beinahe die Hälfte des gesammten Materials und das Doppelte des schliesslich vollständig gereinigten Bixins.

Das Bixin ist in wässerigem Aetzkali oder Natron, in Aetzammoniak und kohlensaurem Ammoniak, auch in kohlensaurem und doppelt-kohlensaurem Natron löslich. Man kann es desshalb aus alkalischer Lösung durch Kohlensäure nicht abscheiden.

Kochender Alkohol löst das Bixin reichlich**); eine kochend gesättigte Lösung setzt aber beim Erkalten unmittelbar nur wenig ab. In 100 Theilen kochend gesättigter Lösung sind 3,78 Bixin enthalten, also Löslichkeitsverhältniss 1 : 25,4. Die erkaltete und nach 12stündigem Stehen filtrirte Lösung enthielt in 100 Theilen noch 1,11 Bixin, folglich 1 : 89. Verdünnte Lösungen haben eine gelbe, concentrirte eine gelbrothe bis braunrothe Farbe und einen bitteren Geschmack.

Die alkoholische Lösung wird von Bleizucker orange, von Sublimatlösung schwächer und bräunlichgelb, von Eisenchlorid mit der Farbe des Oxydhydrats, von essigsaurem

*) Wie später erwähnt werden wird, ist dieser Körper in der That nicht Fett, sondern den Harzen beizuzählen.

**) Uebrigens scheinen zwei Modificationen zu existiren, von denen die eine leichter, die andere schwerer löslich ist. Letztere erhielt ich u. A. aus dem mit verdünnter Schwefelsäure in verschlossener Röhre auf 120° C. erhitzten Material. Ebenso scheint die Gegenwart des im rohen Bixin vorhandenen Fettes dasselbe leichter löslich zu machen.

Kupferoxyd braungelb gefällt. Zinnchlorid und Zinnchlorür in saurer Lösung bringen keine merkliche Veränderung hervor; auf Zusatz von einem Tropfen Ammoniak entstehen in beiden Fällen schön hochgelbe Niederschläge. Essigsaure Thonerde fällt rothgelb. Die Löslichkeit in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform fand ich bei gewöhnlicher Temperatur wie 1 : 345 : 3435 : 93,3. Mit Salzsäure einige Zeit gekocht, färbt sich die alkoholische Lösung braun und setzt einen ähnlich gefärbten Körper ohne krystallinische Beschaffenheit ab, jedoch ohne dass eine eigentliche Spaltung stattfindet. Aehnlich verhält sich verdünnte Schwefelsäure, wie die Analyse eines so behandelten Bixins gelehrt hat.

Chlorkalklösung entfärbt beim Kochen, Chlorwasser augenblicklich die Lösung. Es entsteht dabei ein in der Flüssigkeit weisses Chlorproduct, von dem später die Rede sein wird.

Wässerige schweflige Säure verändert die Lösung kalt in kurzer Zeit nicht, entfärbt aber beim Kochen unvollständig.

Mit alkalischer Kupferlösung gekocht, ist nach längerer Zeit eine Reduction bemerkbar, und beim Uebersättigen der vom Kupferoxydul abfiltrirten Flüssigkeit mit Salzsäure fällt ein brauner Körper nieder.

Durch Kochen mit mangansaurem Kali und überschüssiger Natronlauge entsteht unter anderen, nicht weiter untersuchten Zersetzungsproducten Kleesäure.

Durch längeres Kochen mit Natronlauge entwickelt sich ein unangenehmer, an den des Naphthylamins erinnernder Geruch. In der That gelang es mir auch nicht, das Bixin frei von Stickstoff zu erhalten. Auch das sorgfältigst gereinigte enthielt nach einer damit vorgenommenen quantitativen Bestimmung noch 0,77 p.C. davon.

Durch Schmelzen mit einem Ueberschusse von Aetzkali und Uebersättigung der Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure erhielt ich einen schwarzbraunen Körper, der vollkommen amorph war und Protocatechusäure nicht enthielt.

Von Schwefelsäurehydrat wird das reine Bixin tief blau gefärbt, ohne Beimischung von Grün oder Braun, was erst

nach längerer Berührung auftritt; von rauchender Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. im ersten Augenblick wie von Schwefelsäure, dann schnell grün und grüngelb, zuletzt hellgelb werdend.

Um diese Erscheinungen gut zu sehen, ist es zweckmässig, das feste Bixin in einem Porcellanschälchen mit einigen Tropfen Weingeist zu übergiessen und diese vor dem Zusatz der Säuren verdunsten zu lassen.

Uebrigens verwandelt die concentrirte Salpetersäure oder ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure das Bixin in Nitroverbindungen, welche eine verschiedene Löslichkeit in Aether besitzen, auch in Wasser nicht ganz unlöslich sind, und, mit Chlorkalklösung zum Kochen erhitzt, Chlorpikrin entwickeln. Im trocknen Zustande in einer Glasröhre schnell erhitzt, verpuffte das Gemisch derselben schwach.

Den von Bolley erwähnten Moschusgeruch beobachtete ich ebenfalls einige Mal, doch nicht immer. Er zeigte sich besonders deutlich, wenn ich die alkalische Lösung der Nitroverbindungen mit einem Tropfen Ammoniak zersetzte. Die fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure erzeugt, wie Stenhouse schon beobachtet hat, Kleesäure.

Zu den folgenden Analysen wurde das, wie oben angeführt, entfettete Bixin noch portionenweise in Alkohol gelöst (a) 1) und 2) und dabei aus den Lösungen als braunrothes, in kochendem Wasser nicht schmelzbares Pulver erhalten, welches, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, beim Erhitzen auf dem Schiffchen kein Wasser verlor, ohne dass zugleich Kohlensäure gebildet wurde, also eine Zersetzung eintrat. Eine Spur von Asche zeigte sich bei allen Verbrennungen und dieselbe ist in Abzug gebracht.

(a) 1) 0,238. CO_2 0,6045 = C 0,164864.
HO 0,1545 = H 0,017166.
2) 0,2025. CO_2 0,5065 = C 0,138137.
HO 0,1235 = H 0,013722.

In 100 Theilen:

	1.	2.
C	68,978	68,215
H	7,111	6,776

Da diese Zahlen von denen Bolley's so bedeutend abwichen, so wurde eine nochmalige Reinigung mit Aether vorgenommen, das Präparat dann mit absolutem Alkohol auf 110° in zugeschmolzener Röhre während sechs Tagen erhitzt (b), und der ungelöste Antheil 1), sowie der gelöste 2) besonders analysirt. Ersterer stellte nach dem Trocknen ein dunkel zinnoberfarbiges, letzterer ein rein zinnoberfarbiges Pulver dar.

(b) 1) 0,230. CO_2 0,579 = C 0,15791.
HO 0,1395 = H 0,0155.
2) 0,151. CO_2 0,377 = C 0,102818.
HO 0,0915 = H 0,010166.

In 100 Theilen:

	1.	2.
C	68,656	68,774
H	6,740	6,754

Hierdurch war die Ueberzeugung erlangt, dass dem Bixin kein Fett mehr anhing.

Um endlich zu erfahren, ob das Bixin einer Spaltung durch Säuren fähig sei, wurde es mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser in zugeschmolzener Röhre auf 110° ebenso lange wie (b) erhitzt (c). Es verwandelte sich dadurch in ein nach dem Trocknen dem gepulverten Glaskopf oder dem natürlichen Zinnober ähnlich gefärbtes Pulver.

(c) 0,2315. CO_2 0,580 = C 0,15818.
HO 0,1445 = H 0,016055.

In 100 Theilen:

C	68,181
H	6,920

Hiernach ist eine Spaltung nicht eingetreten. Eine solche war ebensowenig durch die Analyse erkennbar an einer Probe, welche mit Schwefelsäure und Weingeist auf gleiche Weise behandelt worden war.

Nimmt man das Mittel aus den Analysen (a) 1, 2 und (b) 1, 2, so erhält man für 100 Theile des von mir untersuchten Bixins:

	Ber. nach $C_{30}H_{18}O_8$	Gef.
C	68,641	68,655
H	6,864	6,870
O	24,495	24,475

Die hierfür aufgestellte Formel wird durch die Zusammensetzung eines Chlorderivats bestätigt.

Man erhält dieses, wenn man die Lösung aus Bixin in möglichst schwachem Weingeist mit Chlorgas sättigt und dabei eine starke Erhitzung vermeidet. Da das Product in schwachem Weingeist schwer löslich ist, so scheidet es sich in diesem Falle schon während der Arbeit in Form einer weisslichen Trübung aus. Bei Anwendung stärkeren Weingeistes bleibt Alles gelöst. Auf Zusatz von Wasser fällt es in jedem Falle nieder. Es bildet nach dem Auswaschen und Trocknen im Vacuum ein lockeres, gelbbraunes, amorphes Pulver.

Von Schwefelsäure und Salpetersäure wird dieses nicht mehr blau, sondern braun gefärbt. In absolutem Alkohol und Aether löste es sich reichlich und leicht mit reiner blassgelber Farbe.

Die alkoholische Lösung entwickelte beim Kochen mit Aetznatronlauge einen an Zimmtcassie erinnernden Geruch.

Die Chlorbestimmung, welche nach Carius in zugeschmolzener Glasröhre ausgeführt wurde, lieferte 20,302 p.C. Chlor; nämlich 0,173 = 0,142 Chlorsilber = 0,352 Chlor.

Die Elementaranalyse ergab:

	1.	2.	Mittel	Ber. nach $C_{30}H_{18}Cl_2O_{10}$
C	51,285	51,737	51,574	51,574
H	5,388	5,860	5,624	5,157
Cl	20,302	—	20,302	20,343
O	—	—	22,563	22,926

Hiernach sind 2 Cl und 2 HO in die Verbindung eingetreten, unter Austritt von 2 H.

Unzweifelhaft bilden sich jedoch verschiedene Chlorderivate; denn einestheils bemerkte ich, dass der Aether nicht immer alles löste, anderentheils erhielt ich bei verschiedenen Versuchen Körper mit grösserem und geringerem Chlorgehalt. Unter anderen fand ich 30,214 Cl, was der Formel $\left.\begin{matrix} C_{30}H_{16} \\ Cl_4 \end{matrix}\right\} O_8$ entsprechen würde, die 30,3 Cl verlangt.

Der in Aether unlösliche Theil enthielt in einem Falle 15,348 p.C. Cl, war also eine Zwischenstufe mit $1^1/_2$ At. Chlor.

Wenn man die von Bolley aufgestellte Formel verdreifacht $= C_{30}H_{18}O_{12}$, so stellt sich dessen Bixin als sauerstoffreicher dar, als das von mir untersuchte. So annehmbar diess erscheint, so ist doch eine andere Ansicht nicht ausgeschlossen; denn die Formel von Bolley verlangt C 61,2 — H 6,1, während die Analysen im Mittel nur C 60,625 — H 6,122 geliefert haben.

Durch nascirenden Wasserstoff, mit Zinkstaub erzeugt, veränderte sich das Bixin sowohl in saurer, als in alkalischer Lösung, und ging zuerst über in einen rein und lebhaft gelb gefärbten, in Wasser unlöslichen Körper, der, bei Luftabschluss ausgewaschen und im Vacuum getrocknet, eine bräunliche, amorphe, dem Chlorbixin ähnliche Masse darstellte. In alkalischer Lösung trat bei weiter fortgesetzter Einwirkung (5 bis 6 Stunden) starke, und beim endlichen Uebersättigen mit Schwefelsäure gänzliche Entfärbung ein.

Der erstgenannte Reductionskörper löst sich in Aether schwieriger als in absolutem Alkohol; er ist löslich in natronhaltigem Wasser, wird durch concentrirte Schwefelsäure *schwarzbraun* gefärbt, und hat, wie Versuche lehrten, die Fähigkeit, mit der Wollfaser sich zu verbinden, fast vollständig verloren. Das Wenige, was sich übrigens auf der Faser, nach der gewöhnlichen Art mit Orleans zu färben, verbinden liess, wurde vom directen Licht in kürzester Zeit gebleicht.

0,225 wasserfreie Substanz ergaben bei der Analyse:

		in 100
CO_2 0,581	= C 0,158455	= 70,424
HO 0,151	= H 0,016777	= 7,456

Die Formel $C_{30}H_{10}O_7$ oder $C_{60}H_{38}O_{14}$ würde die Beziehung zum Bixin ausdrücken. Sie verlangt C 70,5 — H 7,4.

Der als Fett bezeichnete Bestandtheil des rohen Bixins besass die Farbe des letzteren und eine zähe, schmierige Beschaffenheit; sein Geruch war veilchenähnlich. Concentrirte Schwefelsäure färbte ihn nicht blau, sondern schwarz. Eine Entfärbung desselben durch längeres Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzener Röhre gelang mir nicht. Bei der Verseifung zeigte er ein von dem der eigentlichen Fette abweichendes Verhalten, und in der Unterlauge konnte ich die Gegenwart

des Glycerins nicht erkennen. Es wird daher dieser Körper zu den Harzen gerechnet werden müssen.

Eine Barytverbindung, welche ich durch Kochen mit concentrirter Barytlösung hergestellt hatte, löste sich in Aether, und diese Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers einen braunrothen, weichen Rückstand (a). Durch Beimischung von absolutem Alkohol wurde die ätherische Lösung zerlegt, indem ein Theil des Gelösten sich als flockiger Niederschlag abschied. Dieser Niederschlag stellte nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen ein bräunlichgelbes Pulver dar (b). Beide Körper waren vollständig amorph.

(a) 0,2945 wasserfrei, hinterliess
0,032 kohlensauren Baryt
= 0,0248 BaO = 8,4 p.C.

CO_2 { und 0,0071 CO_2; ferner wurden erhalten
0,7200
0,7271 = 0,198301 C,

HO 0,2215 = 0,0246833 H.

(b) 0,245 wasserfrei,
0,0615 kohlensauren Baryt
= 0,0474 BaO = 19,3 p.C.

CO_2 { und 0,0141 CO_2; ferner wurden erhalten
0,5185
0,5326 = 0,145254 C,

HO 0,167 = 0,018454 H.

Für 100 Theile der organischen Substanz ergiebt sich hieraus:

	a.	b.	Mittel
C	73,526	73,360	73,443
H	9,152	9,320	9,236

Ein besonderer Versuch lehrte, dass die Substanz keinen Stickstoff enthielt.

Da die Zusammensetzung der organischen Substanz in beiden Fällen dieselbe ist, die Barytmengen aber so verschieden gefunden wurden, so schliesse ich, dass der Alkohol die Barytverbindung eines sauren Harzes niederschlug und dass neben dem sauren ein indifferentes Harz vorhanden war. Im Uebrigen ist die procentische Zusammensetzung der Bixin-

harze dieselbe, wie die eines von Johnston aus der Benzoë dargestellten Harzes (Gmelin's Handb. 7. 4. II. 1796 C. c.). Johnston giebt seinem Harze die Formel $C_{40}H_{30}O_7$, welche sehr gut mit den Zahlen der Analyse übereinstimmt. Wenn man indessen im vorliegenden Falle eine nähere Beziehung zwischen dem Bixinharze und dem Bixinfarbstoffe, wie es sehr natürlich ist, annimmt, so würde die Formel $C_{30}H_{24}O_5$ oder $C_{60}H_{48}O_{10}$ besser passen, obgleich sie C 73,7 — H 9,8 verlangt.

XXV.

Notizen.

1) Ueber ein Hydrat des Schwefelkohlenstoffs

hat E. Duclaux Versuche angestellt (Compt. rend. t. **64**, p. 1099).

Wenn man auf eine mit Battist umwickelte Thermometerkugel etwas Schwefelkohlenstoff giesst, so sieht man sehr oft, wenn das Thermometer einige Grad unter 0 zeigt, kleine Gruppen weisser sehr vergänglicher Krystalle. Ihre Aehnlichkeit mit Schnee ist so gross, dass man auf den ersten Augenblick sie für solchen halten könnte. Bringt man sie jedoch in ein geschlossenes Gefäss und lässt die Temperatur sich erhöhen, so sieht man wie bei — 3° dieselben sich zersetzen, unter Bildung einer grossen Quantität flüssigen Schwefelkohlenstoffs, in welchem nur kleine Eisstückchen schwimmen.

Um diesen Körper der Analyse zu unterwerfen, bediente sich der Vf. folgender Methode.

In eine starke sehr grosse Glasflasche brachte er etwa 20 Grm. Schwefelkohlenstoff, und liess diesen durch den darauf gerichteten raschen Luftstrom eines Blasebalgs verdunsten. Es ist nicht nöthig, die Luft künstlich mit Feuchtigkeit zu sättigen, bei genügender Abkühlung des Schwefelkohlenstoffs beginnt die Bildung der weissen Krystalle augenblicklich. Die Temperatur sinkt bedeutend und kann bis auf — 20° gebracht werden. Wenn nur noch wenig Flüs-

sigkeit vorhanden ist, hört man auf zu blasen, um nicht das erhaltene Product zu zersetzen, welches sich nach und nach wieder erwärmt. Man verschliesst die Flasche und lässt sie wieder die gewöhnliche Temperatur annehmen. Es bilden sich dann zwei Schichten, die eine aus Wasser, die andere aus Schwefelkohlenstoff bestehend. Man wägt die Flüssigkeit in der Flasche und bringt dann Chlorcalcium in dieselbe. Man wägt wieder und erhitzt dann die Flasche in einem Luftbad auf etwa 60°, wobei aller Schwefelkohlenstoff sich verflüchtigt. Nach dem Wägen hat man die Menge des Schwefelkohlenstoffs in einer bestimmten Menge der weissen Substanz.

Auf diese Weise fand der Verf. als Mittel von 10 Versuchen 89,4 p.C. Schwefelkohlenstoff, entsprechend der Formel $2CS_2,HO$.

Dieses Hydrat ist demnach sehr reich an Schwefelkohlenstoff und es brennt ebenso leicht als dieser selbst. Diese Eigenschaft lässt sich in einem Vorlesungsversuch darlegen. Auf eine Glasplatte giesst man ein wenig Wasser und setzt auf die Mitte derselben ein Uhrglas, das man mit Schwefelkohlenstoff füllt. Bläst man auf diesen, so verwandelt es sich rasch in Hydrat, während das Wasser gefriert, so dass alles fest wird. Nähert man dann der schneeartigen Substanz auf dem Uhrglase eine glühende Kohle, so entzündet sie sich und verbrennt mit blauer Flamme, während das Wasser zurückbleibt.

---

2) Eine einfache Methode um Jod und Brom in derselben Flüssigkeit zu erkennen

beschreibt Phipson (Compt. rend. t. 65, p. 176). Diese gründet sich auf die Thatsache, dass bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff durch Chlor zuerst die Jodverbindungen, später die Bromverbindungen zersetzt werden und dass das Chlorür mit dem im Schwefelkohlenstoff gelösten Jod fünffach Chlorjod bildet, welches sich farblos im Schwefelkohlenstoff löst. Ist dagegen Brom anwesend, so giebt sich dieses durch eine Orangefärbung des Schwefelkohlenstoffs zu erkennen.

In eine zwei Fuss lange Reagensröhre giesst man etwas von der zu untersuchenden Flüssigkeit. Man verdünnt diese stark, wenn es sich nicht etwa um ein Mineralwasser handelt. Die Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert und mit etwas Schwefelkohlenstoff versetzt, dann fügt man in kleinen Portionen eine gesättigte Lösung von Chlorcalcium zu, schliesst die Röhre mit dem Daumen und schüttelt nach jedesmaligem Zufügen gut um. Der Schwefelkohlenstoff nimmt zuerst die purpurviolette Färbung des Jods an, die bei stärkerem Zusatz allmählich verschwindet und bei Gegenwart von Brom dann in ein Orange übergeht.

---

3) Ueber das Thallium.

(Briefliche Mittheilung des Hrn. Med.-Rath Prof. Otto.)

In meinem Lehrbuche der Chemie habe ich mich gelegentlich, in einer Anmerkung, über die Stelle ausgesprochen, welche, nach meinem Dafürhalten, dem Thallium in der Reihe der Metalle gebührt. Ich habe das Folgende gesagt: „Ich weiss wohl, dass gerade die Chemiker, welche sich mit Thallium viel beschäftigt haben, dasselbe den Alkalimetallen zuzählen. Sie begründen diess durch die Löslichkeit seines Oxyds und dessen Kohlensäure-Salzes in Wasser und besonders durch die Isomorphie. Entfernen aber die Unlöslichkeit des Chlorthalliums und Jodthalliums und die gelbe Farbe des letzteren, das Metall nicht eben so sehr von den Alkalimetallen, als die Löslichkeit des Oxyds und Kohlensäure-Salzes es diesen nähert? nicht zu reden von dem grossen specifischen Gewicht des Metalls, der Fällbarkeit durch Schwefelwasserstoff, seinen verschiedenen gefärbten Oxyden und Chloriden. Und hat man der Isomorphie je ein Stimmrecht in ähnlichen Fällen eingeräumt? Enger können durch Isomorphie zwei Metalle nicht mit einander verbunden sein, als Magnesium und Zink; wer das Thallium zu den Alkalimetallen zählt, muss durchaus das Zink zu den Erdalkalimetallen rechnen, neben Magnesium stellen. Nicht viel anders mit Baryum und Blei. Ich sage, ein Metall, welches so wenig positiv ist, dass es durch Zink aus Lösungen seiner Salze ge-

fällt wird, ist nimmermehr zu den Alkalimetallen zu zählen. Allerdings wird man jetzt die Alkalimetalle definiren müssen, als *sehr positive* Metalle, welche mit Sauerstoff farblose, lösliche, stark basische Oxyde geben."

In Bd. **101** dies. Zeitschr. findet sich auf Seite 319 ein Bericht über ein neues Flintglas; es heisst daselbst: „Dieses neue Flintglas ist so zusammengesetzt wie das gewöhnliche, nur enthält es statt Kalium die äquivalente Menge Thallium und bildet so einen neuen Beleg für die Richtigkeit der zuerst von Lamy ausgesprochenen Ansicht, dass das Thallium seinem chemischen Charakter nach den Alkalimetallen an die Seite zu stellen ist."

Ich habe nicht finden können, wo Lamy diese Ansicht ausgesprochen hat; in seinem ersten Berichte über das neue Metall sagt er, dass es dem Blei am ähnlichsten sei (dies. Journ. **86**, 250). Es ist möglich, dass er später seine Ansicht geändert, und es ist gewiss, dass mehrere Chemiker ganz bestimmt verlangen, dass Thallium müsse seine Stelle neben dem Kalium in der Reihe der Alkalimetalle erhalten. Verstehe ich den Artikel über das Thalliumglas recht, so soll das Glas ein neuer Beweis für diese Stellung sein. Diess kann ich nicht zugeben und zwar desshalb nicht, weil man bislang aus der Vertretung des Bleis im Flintglase durch Baryum nicht den Schluss gezogen hat, das Blei müsse neben Baryum oder das Baryum neben Blei seinen Platz erhalten. Doebereiner, der sich bekanntlich im Vereine mit Koerner viel mit der Darstellung von Glas für optische Zwecke beschäftigt hat, zeigte in seinen Vorträgen prächtiges Baryumglas, auch Strontiumglas, und empfahl es für diese Zwecke. Es können also im Glase Blei, Baryum, Strontium und Calcium einander vertreten, vier Metalle, die einander chemisch ähnlich sind, die man desshalb aber doch nicht in eine Classe stellt. Ebenso können nun auch Thallium, Kalium und Natrium einander im Glase vertreten, weil sie einander chemisch ähnlich sind, aber es ist desshalb nicht erforderlich, sie in eine Classe zu bringen. Dass jedes Metall dem Glase gewisse Eigenthümlichkeiten ertheilt, ist bekannt. Mir er-

giebt sich aus der Existenz des Thalliumglases nichts weiter, als dass man ferner nicht mehr sagen darf, jedes Glas müsse ein Alkalimetall enthalten.

---

4) Eine schwarze Pharaoschlange.

Herr G. Vorbringer übersandte mir das unten beschriebene Präparat, welches in der That durch eine ganz ungewöhnliche Aufschwellung beim Anzünden sich auszeichnet, und fügte dazu folgende Notiz:

Bekanntlich verarbeitet man Braunkohlen auf zur Beleuchtung dienende Oele, indem man Theer aus ihnen schweelt, denselben destillirt und die leichteren Partien des dabei erhaltenen Oels durch successive Behandlung mit starker Lauge, englischer Schwefelsäure und verschiedene Destillationen genügend reinigt. Bei Gelegenheit einiger Untersuchungen, die ich mit der, nach vollbrachter Einwirkung vom Oele getrennten, eine mehr oder weniger dicke und zähe schwarze Masse darstellenden Säure anstellte, bin ich zu folgendem interessanten Resultat gelangt.

Als ich die schwarze Säure mit rauchender Salpetersäure behandelte, erhielt ich ein auf der Flüssigkeit schwimmendes Harz, welches ausgepresst und getrocknet von gelbbrauner Farbe und ungefähr der Consistenz des geschmolzenen und in Wasser ausgegossenen Schwefels war. Ein Stückchen dieses Harzes, behufs seiner Brennbarkeit geprüft, verbrannte mit leuchtender, etwas russender Flamme und zeigte in hohem Grade die Eigenschaft des Rhodanqueckbilbers, sich hierbei in seinem Volumen *bedeutend zu vergrössern.* Da ich nur eine kleine Quantität des Harzes besass, so versuchte ich mir dasselbe noch einmal auf dieselbe Weise darzustellen, es gelang mir aber bis jetzt nicht, es wieder von derselben Consistenz und Farbe zu erhalten. — Eine grössere Quantität des Harzes mit käuflicher roher, nicht rauchender Salpetersäure bereitet, zeigte sich nach dem Auspressen und Trocknen schwarzbraun und spröde, wurde aber in der Wärme weich; formt man daraus einen Kegel und zündet denselben an, so zeigt das Harz beim Verbrennen die bekannte Eigen-

schaft der Pharaoschlangen, nur möchte ich die Volumenvermehrung noch für grösser wie bei dem Rhodanquecksilberpräparat halten, da bei meinen Versuchen ein Kegel von 1" Länge eine Schlange von 4' lieferte, was für die zurückbleibende Kohle etwa das 50fache Volum der angewendeten Substanz ergiebt.

Es unterliegt nach dem Geruch der Gase des angezündeten Präparats zu schliessen, wohl keinem Zweifel, dass dieses Harz eine organische Nitroverbindung ist, vielleicht in seiner Zusammensetzung einer der Nitrophenylsäuren gleichend. Ob Schwefelsäure oder eines ihrer Derivate mit in die Verbindung eingetreten, ist zweifelhaft.

Leider stehen mir hier nicht die Mittel zu Gebote, um eine vollständige organische Analyse des Harzes auszuführen, was auch wegen der dem Harze ungemein hartnäckig anhaftenden Säure seine Schwierigkeiten haben dürfte.

Vorstehende Versuche wurden im Laboratorium der Mineralöl- und Paraffin-Fabrik des Herrn Dr. Hübner in Rehmsdorf bei Zeitz ausgeführt. W.

---

5) Ein Chlorproduct des Toluols.

Aus dem mit überschüssigem Chlor behandelten Toluol erhielt O. Pieper (Ann. d. Chem. u. Pharm. **142**, 304) durchsichtige farblose Prismen von 150° Schmelzpunkt, anscheinend unzersetzt destillirbar, unlöslich in Wasser, schwer in Weingeist, leicht in Aether und Schwefelkohlenstoff löslich und von der Zusammensetzung $C_7H_6Cl_8$. Diese Verbindung, welche schon Deville beobachtet hat, wird von weingeistigem Natron in der Wärme zersetzt und man erhält nach Zusatz von Wasser ein braunes Oel und aus der Lösung nach Zusatz von Salzsäure eine krystallinische Säure.

Das braune Oel, welches man in Aether lösen mag und daraus wieder gewinnen, geht bei der Destillation meist zwischen 280 und 290° über, ist dann farblos und hat die Zusammensetzung $C_7H_4Cl_4$. Sie ist verschieden von allen bisher unter dieser Formel beschriebenen Verbindungen (dies. Journ. **96**, 382).

Die krystallisirende Säure, welche nur in geringer Menge erhalten wurde, scheint nach ihrem Schmelzpunkt 203° und ihrem Chlorgehalt Bichlordracylsäure zu sein.

Die Entstehung des gechlorten Oels erklärt sich so:

$$\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_8 + 4\text{NaH}\Theta = \text{C}_7\text{H}_4\text{Cl}_4 + 4\text{NaCl} + 3\text{H}_2\Theta + \Theta,$$

der frei werdende Sauerstoff erzeugt die Säure.

---

6) Verwandlung des Anilins in Azobenzol.

Ausgehend von den theoretischen Anschauungen Kekulé's (s. dessen Lehrbuch Bd. II.) über die Constitution der vom Nitrobenzol durch Reduction resultirenden Derivate, des Azobenzols, Azoxybenzols, Hydrazobenzols und Anilins hat Dr. C. Glaser versucht, diese Derivate statt durch Reduction, wie bisher, durch Oxydation der Amidverbindung zu gewinnen (Ann. d. Chem. u. Pharm. **142**, 365).

Es wurde Anilin mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Salzsäure versetzt, und mit einer gewissen Menge übermangansauren Kalis behandelt. Der dabei entstehende braune Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Dabei ging Azobenzol in rothen Oeltropfen über und das Manganoxyd fand sich nach dem Trocknen mit rothen Krystallen von Azobenzol durchsetzt. Nach gehöriger Reinigung wurde das aus Aetheralkohol umkrystallisirte Präparat mit dem nach Mitscherlich aus Nitrobenzol dargestellten identisch erkannt.

Ausserdem zeigten sich in der Mutterlauge, aus welcher das erste Azobenzol abgeschieden war, manchmal einzelne heller gefärbte Nadeln, die in der Handwärme schmolzen und dem Azoxybenzol glichen und schliesslich stiess man bei der Destillation der rohen Masse in kälteren Theilen des Destillationsrohrs auf einige quadratische Blättchen von dem eigenthümlichen Geruch des Hydrazobenzols.

---

7) Trixylylamin.

Wird das bei 200° kochende Chlorxylol längere Zeit mit weingeistigem Ammoniak auf 100° erhitzt, so erhält man

nach P. Janasch (Ann. d. Chem. u. Pharm. **142**, 303) als Zersetzungsproducte ein mit Aether ausziehbares indifferentes Oel und eine Mischung von salzsauren Basen, aus deren alkoholischer Lösung zuerst das salzsaure Trixylylamin, später wahrscheinlich Bi- und Monoxylylamin krystallisiren.

Das salzsaure Trixylylamin bildet kleine Nadeln, die bei 203—204° schmelzen, leicht in heissem, weniger in kaltem Alkohol, gar nicht in Wasser und Aether sich lösen. Sie bestehen aus $(C_8H_9)_3N.HCl$.

Erwärmt man diese Verbindung mit Natronlauge, so scheidet sich Trixylylamin als dickes Oel von eigenthümlichem Geruch ab. Es ist schwerer als Wasser, nicht flüchtig, wird bei — 15° nicht fest und seine weingeistige Lösung giebt mit Salpetersäure kleine glänzende bei 122° schmelzende Nadeln.

---

8) Trichlorhydrin und Ammoniak.

Dimonochlorallylamin.

Wenn in Alkohol gelöstes Trichlorhydrin mit Ammoniak gesättigt und auf 130—140° einige Tage erhitzt wird, so entsteht nach Engler (Ann. d. Chem. u. Pharm. **142**, 77) eine Base, welche er Dimonochlorallylamin nennt, und nebenbei Salmiak: $2(C_3H_5Cl_3) + 5NH_3 = (C_3H_4Cl)_2HN + 4NH_4Cl$.

Die Base, welche an Salzsäure gebunden ist, wird aus der eingedampften Masse durch Alkohol ausgezogen, mit Kalilauge abgeschieden, gewaschen und destillirt. Das Dichlorallylamin, $\left.\begin{matrix} C_3H_4Cl \\ C_3H_4Cl \\ H \end{matrix}\right\}N$, geht zwischen 185—195° über, ist ölartig, schwerer als Wasser, und nur wenig darin löslich, äusserst leicht in Alkohol und Aether löslich, riecht wie die meisten flüchtigen Basen dieser Art und ist schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig. Sie bildet lauter zerfliessliche Salze, unter denen das salzsaure aus Alkohol in Nadeln erhalten werden kann und das Platindoppelsalz, $(C_3H_4Cl)_2H_2NCl + PtCl_2$, als gelber krystallinischer Niederschlag von geringer Beständigkeit in der Wärme.

Mit Jodäthyl kann die Base äthylirt werden

$$(C_3H_4Cl)_2C_2H_5N$$

und liefert eine ölartige Substanz, deren salzsaures Salz dem der ursprünglichen Base ganz gleicht, nur löst es sich schwerer in Alkohol und Wasser.

Die angeführten Thatsachen sind eine weitere Bestätigung für Geuther's Beobachtung, dass die aus dem Glycerin abstammenden Trichloride und Tribromide identisch sind mit den aus dem Acroleïn abstammenden, was Berthelot früher leugnete.

Ferner ergiebt sich, dass das Ammoniak auf die Trichloride der dreiwerthigen Alkoholradicale anders einwirkt als auf die Chloride der zwei- und einwerthigen Radicale.

Das Dimonochlorallylamin ist das Mittelglied zwischen dem Diallylamin und Fittig's Didichlorallylamin.

C_3H_5	C_3H_4Cl	$C_3H_3Cl_2$
C_3H_5 } N	C_3H_4Cl } N	$C_3H_3Cl_2$ } N
H	H	H
Diallylamin	Engler's Base	Fittig's Base

Das mit dem Tribromhydrin isomere Brompropylenbibromid zersetzt sich mit Ammoniak anders, denn es giebt keine Base, sondern einen gebromten Kohlenwasserstoff.

---

9) Ueber das in dem Meteoreisen von Lénarto eingeschlossene Gas

hat T. Graham Versuche angestellt, die beweisen, dass dasselbe wesentlich aus Wasserstoffgas besteht (Compt rend. t. 64, p. 1067). Es wurde zu diesem Behufe ein zuvor mit Kalilauge gereinigtes 45 Grm. schweres Stück der Meteoreisenmasse in eine Porcellanröhre gebracht, und diese mittelst eines Sprengel'schen Aspirators luftleer gemacht. Hierauf im Kohlensäurefeuer erhitzt, gab es im Verlauf von $2^1/_2$ Stunden C.C. Gas. Das Meteoreisen hatte demnach das 2,85 seines Volumens Gase absorbirt. Die erste Portion des aufgesammelten Gases zeigte einen schwachen Geruch. Das Gas war frei von Kohlensäure und enthielt kein durch Schwefelsäure absorbirbares Gas. Er brennt wie Wasserstoff. Die Analyse der zweiten Portion gab folgende Zahlen:

Wasserstoff	85,68
Kohlenoxyd	4,46
Stickstoff	9,86
	100,00

Die Gase, welche gewöhnliches Eisen aus dem Kohlenfeuer absorbirt, unterscheiden sich hiervon sehr wesentlich durch ihren grossen Gehalt an Kohlenoxyd. Es wurden 23 Grm. wohlgereinigte Nägel derselben Operation unterworfen und hierbei eine Gasmenge erhalten, die das 2,6fache des Volumens vom Eisen betrug, bestehend aus:

Wasserstoff	35,0
Kohlenoxyd	50,3
Kohlensäure	7,7
Stickstoff	7,0
	100,0

Da Versuche gezeigt haben, dass Schmiedeisen bei Atmosphärendruck nur das gleiche Volumen Wasserstoffgas absorbiren kann, das Meteoreisen von Lénarto aber fast das dreifache seines Volumens enthielt, so vermuthet der Vf., dass diese Meteormasse aus einer Wasserstoffatmosphäre, die dichter als die unsrige, ausgestossen worden ist.

---

10) Trichlordracylsäure.

Wenn Trichlortoluol (bei 75—76° schmelzend) mit Kalibichromat und Schwefelsäure anhaltend gekocht wird, so zersetzt es sich nach P. Janasch (Ann. d. Chem. u. Pharm. **142**, 301) zu einem Theil in Trichlordracylsäure, welche sich unlöslich ausscheidet. Man filtrirt sie ab, wäscht sie, kocht sie mit Sodalösung und fällt sie daraus mit Salzsäure.

Einige Male umkrystallisirt, bildet sie kleine glänzende Nadeln, getrocknet eine verfilzte atlasglänzende Masse, bei 160° schmelzend, in kaltem Wasser kaum, in heissem schwer, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Zusammensetzung:

$$\mathrm{C_7H_3Cl_3O_2}.$$

Das Barytsalz krystallisirt in langen Nadeln, die schon im Exsiccator Wasser verlieren und bei 100° wasserfrei sind $\mathrm{C_7H_2BaCl_3O_2}$.

Das Silbersalz ist ein voluminöser Niederschlag.

XXVI.

Ueber den Nachweis des Ozons und die Anwesenheit desselben in der Atmosphäre.

Von

Dr. D. Huizinga,

Assistent am physiolog. Laboratorium in Groningen.

Die zur qualitativen Bestimmung des Ozons hauptsächlich empfohlenen Reagentien sind folgende:

1) Guajakharz. 2) Jodkalium. 3) Feuchtes Silber. 4) Schwefelsaures Manganoxydul. 5) Schwefelblei. 6) Indigo. 7) Thalliumoxydul *).

Guajak. Dieses Harz wird durch Ozon sehr leicht oxydirt zu einem in Alkohol löslichen dunkelblauen Körper. Wenn man diese Reaction zur Auffindung des Ozons in Gasgemischen anwenden will, ist es räthlich, ein mit alkoholischer Guajaklösung getränktes Papier dem Gase zu exponiren oder falls man die Lösung anwendet, diese sehr zu verdünnen, so dass sie nur schwach gelblich gefärbt ist. Streicht ein ozonhaltiges Gas durch eine concentrirte Lösung, so erscheint keine blaue Färbung, höchstens eine grünlichbraune, weil die Farbe des blauen Oxydationsproducts und diejenige des noch nicht oxydirten Harzes zusammen eine Mischfarbe geben.

Salpetrige Säure, Chlor, Bleisuperoxyd u. A. m. bläuen Guajak ebenfalls, wo also diese Körper nicht ausgeschlossen sind, ist die Reaction nicht anwendbar. Auch in gewöhnlicher Zimmerluft und in unerregtem Sauerstoff wird ein mit Guajak getränktes Papier allmählich grün.

Das blaue Oxydationsproduct ist jedoch sehr unbeständig. Freie Alkalien schon in geringer Quantität, freie Mineralsäuren in etwas stärkerer Concentration zerstören es. Von Reductionsmitteln wird es ebenfalls schnell entfärbt, so z. B. von Eisenvitriol, salpetriger Säure (im Ueberschuss), salpetersaurem Quecksilberoxydul, Schwefelwasserstoff, schwe-

*) Eine Zusammenstellung der Reactionen des Ozons hat Schönbein gegeben dies. Journ. **86**, 72.

felsaurem Manganoxydul, arseniger Säure u. A. Dieselbe entfärbende Wirkung übt ein Körper, der im normalen Menschenharn vorkommt (nicht Harnstoff oder Harnsäure).

Bei allen Reactionen mit Guajak muss die angewendete Lösung nicht zu alt sein, höchstens einige Tage. Eine sehr empfindliche Tinctur lässt sich folgendermaassen darstellen: Man koche das Harz $^1/_2$ Stunde lang mit Kalkmilch, filtrire und extrahire den Rückstand mit kochendem Alkohol.

Jodkalium. Das Kalium dieses Salzes wird durch Ozon oxydirt, so dass das Jod frei wird. Ebenfalls wird Jod frei gemacht durch Einwirkung von salpetriger Säure, Chlor, Wasserstoffperoxyd, Eisenchlorid u. s. w. Dasselbe geschieht durch sehr verdünnte Säuren, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff, sogar die atmosphärische Kohlensäure genügt dazu*).

Alle Substanzen, die das ausgeschiedene Jod binden, stören natürlich die Reaction. Vorzüglich hat man in dieser Hinsicht zu achten auf Alkalien und Albuminate. Auch andere organische Stoffe verdecken das Auftreten des freien Jods, so enthält z. B. der Menschenharn einen Körper, der aus wässeriger Jodlösung das Jod aufnimmt und die Kleisterreaction hindert**).

Silber. Ein Silberblech bedeckt sich in ozonhaltiger, feuchter Luft mit einer dünnen Schicht grauschwarzen Oxyds. — Salpetrige Säure hat dieselbe Wirkung. Die Probe ist nicht sehr empfindlich, viel weniger als die beiden vorigen.

Schwefelsaures Manganoxydul. Eine Lösung dieses Salzes wird durch Ozon schnell gelblichbraun gefärbt, bei weiterem Durchstreichen entsteht ein brauner Niederschlag. — Salpetrige Säure reducirt dieses Oxyd wieder zu Oxydul, daher bleibt ein mit der Sulfatlösung getränktes Papier in Dämpfen von salpetriger Säure weiss. Zufolge dieses Verhaltens lässt sich leicht zeigen, dass das mit Phosphor dargestellte Ozon viel salpetrige Säure enthält, denn während Mangansulfat auf Papier oder in Lösung in reinem Sauerstoff-Ozon schnell

*) Payen, Ann. de chim. et de phys. 1866, p. 376; Compt. rend. t. **61**, 466, 512.

) Schönbein, dies. Journ. **92, 151.

sich bräunt, bleibt es in diesem unreinen ozonhaltigen Gase öfters ganz weiss, wenn nämlich die salpetrige Säure vorherrscht.

Schwefelblei. Ein durch Schwefelblei gebräuntes Papier wird durch Ozon entfärbt, wegen der Oxydation zu weissem Sulfat. Salpetrige Säure oxydirt in derselben Weise. Schwefelwasserstoff regenerirt natürlich die braune Farbe wieder.

Indigo. Schwefelsaure Indigolösung wird durch Ozon oxydirt und gelb gefärbt, ebenso durch salpetrige Säure und Chlor.

Thalliumoxydul. Dieses ward dargestellt aus dem Sulfate. Die Lösung dieses Salzes ward bis zur Entfernung der Schwefelsäure mit Barytwasser versetzt, der Niederschlag abfiltrirt und das baryt- und schwefelsäurefreie Filtrat eingedampft.

Ein ozonhaltiger Gasstrom bildet in dieser Lösung sogleich einen braunen Niederschlag, dessgleichen bräunt sich ein mit der Lösung getränktes Papier in ozonhaltiger Luft. Ein solches Papier wird durch reinen Sauerstoff in zugeschmolzener Röhre selbst nach Monaten nicht gefärbt, ebensowenig entsteht das braune Oxyd durch geglühte oder gewöhnliche CO_2-haltige atmosphärische Luft.

Eine braune Verbindung (Thalliumchlorid) entsteht aus dem Oxydul durch freies Chlor, eine schwarze (Thalliumsulfuret) durch Schwefelwasserstoff.

Salpetrige Säure reducirt das braune Oxyd, sowohl wenn es als Niederschlag in einer Flüssigkeit suspendirt ist, als auch wenn es sich auf getränktem Papier befindet.

Das Thalliumcarbonat wird durch Ozon zwar auch zu braunem Oxyd oxydirt, aber viel langsamer als das Oxydul.

Aus diesen Thatsachen ergeben sich folgende Schlüsse:

Wenn man mit Gewissheit die An- oder Abwesenheit des Ozons constatiren will, so ist keines der genannten Reagentien direct anwendbar, vorzüglich darum, weil salpetrige Säure, die Substanz womit das Ozon am leichtesten verunreinigt ist, mit fünf der genannten Stoffe dieselbe Reaction hervorbringt und bei den zwei übrigen (Tl_2O und $MnSO_4$) das durch Ozon bewirkte Phänomen wieder vernichtet.

Doch kann man, wenn Thalliumoxydul oder Mangan-

sulfat in einer Gasmischung (welche weder Cl noch H_2S enthält) sich bräunen, daraus auf die Anwesenheit des Ozons schliessen (wenn nämlich keine andere noch unbekannte Substanz die braunen Oxyde hervorruft). Wenn jedoch die genannten Reagentien farblos bleiben, so kann man noch nicht auf die Abwesenheit des Ozons schliessen, da in diesem Falle die salpetrige Säure die Ozonreaction verdecken kann.

Atmosphärisches Ozon.

Diese Frage ist, wenn auch sehr interessant, dennoch eine missliche. Denn was heisst es die Atmosphäre auf Ozon zu untersuchen?

Erstens: Man sucht eine Substanz, die zwar starke chemische Wirkung hat, die aber, wenn sie in der Luft vorkommt, jedenfalls in sehr geringer Quantität da ist.

Zweitens: Man kennt noch kein Reagens, welches diese Substanz mit Gewissheit anzeigt.

Endlich: Man sucht diese Substanz in der Atmosphäre, d. h. in einer Gasmischung, die noch nicht vollständig bekannt ist. Zwar sind die Hauptbestandtheile genügend bekannt und bestimmt, die geringen Beimengungen aber, worauf es hier gerade ankommt, sind meistentheils nur noch sehr ungenügend untersucht. Denn was wissen wir eigentlich von der Chemie des atmosphärischen Staubes, von den Spuren Chlornatrium und Natronsulfat, von der salpetrigen Säure, von den Kohlenwasserstoffen, von den Emanationen der lebenden Organismen u. s. w., kurz von allen den Substanzen die man in der Atmosphäre kennt oder vermuthet?

Welche sind nun die zur atmosphärischen Ozonometrie angewendeten Methoden?

Nach dem Vorschlage Schönbein's haben fast alle Ozonbeobachter das Jodkaliumkleisterpapier angewendet. Diess wird an der freien Luft allmählich bräunlich gefärbt und bläut sich dann nach Befeuchtung durch Bildung von Jodamylum. Jodkaliumkleister ist zwar das empfindlichste Ozonreagens, aber zugleich eins der unsichersten. Von den Fehlerquellen dieser Probe sind es hauptsächlich folgende, die für atmosphärische Ozonometrie in Betracht kommen:

1) Salpetrige Säure, ein häufiger, wenn auch nicht constanter Bestandtheil der Atmosphäre, bläut das Papier ebenfalls *).

2) Nicht alles Jod, was frei wird, bildet Jodamylum; ein Theil wird verdampfen, ein Theil vielleicht an Ammon gebunden.

3) Dämpfe von ätherischen Oelen zersetzen das Jodkalium energisch.

4) Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasserdampf und Sauerstoff zersetzen verdünnte Säuren (Kohlensäure) das Jodkalium ebenfalls.

5) Das Papier bläut sich schon in einer verschlossenen Flasche mit feuchter Luft, wenn es dem directen Sonnenlicht ausgesetzt ist.

Zwar wird nun keine dieser Fehlerquellen sehr intensiv wirken, da die störenden Substanzen entweder sehr langsam auf das Papier einwirken oder nur in sehr geringer Quantität vorkommen; allein da die Quantitäten freigewordenes Jod auch sehr unbedeutend sind und für jedes einzelne Papier nicht viel mehr als ein Bruchtheil eines Milligramms betragen werden, so kann der absolute Werth der Fehler gering sein, der relative jedoch so gross, dass die Brauchbarkeit der Methode dadurch wesentlich beeinträchtigt wird **).

Houzeau hat eine Modification dieser Methode empfohlen ***). Ausgehend von der Thatsache, dass eine Jodkaliumlösung an der freien Luft alkalisch wird, nahm er als Indicans nicht das freigewordene Jod, sondern das gebildete Kali. Nur Ozon kann nach Houzeau solch eine Jodkaliumlösung alkalisch machen, da alle anderen KJ zersetzende Substanzen (Chlor, salpetrige Säure) mit dem Kalium neutral

*) Auch wenn sie an Ammoniak gebunden ist, kann doch unter Mithülfe der Kohlensäure die Zersetzung des Jodkaliums erfolgen. Wenn ein Strom reiner Kohlensäure durch eine verdünnte Lösung von salpetrigsaurem Ammoniak streicht, so wird ein über der Flüssigkeit aufgehängtes feuchtes frisches Jodkaliumkleisterpapier in ungefähr 1 Stunde deutlich gefärbt.

) Vgl. Cloëz, Compt. rend. t. **43, 38.

***) Compt. rend. t. **45**, 873; **46**, 89.

reagirende Salze bilden. Houzeau tränkte also schwach rothes Lakmuspapier auf der einen Hälfte mit Jodkaliumlösung (papier tournesol-vineux mi-joduré). Die KJ enthaltende (untere) Hälfte musste an der Luft mehr oder weniger sich bläuen, während die obere Hälfte controlirte, ob diese Alkalescenz auch von anderen Substanzen herrührte.

Der Schluss aber, den Houzeou aus dem obengenannten Versuche zieht, ist nicht unbedingt gültig. Jodkalium ist nach ihm ein Salz, das sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt; dasselbe ist aber eine ziemlich unbeständige Verbindung. Wenn auch das Salz noch so rein und jodsäurefrei ist, so wird doch immer die gut verschlossene Flasche, worin die Krystalle (ohne Einwirkung des Lichts) aufbewahrt werden, nach einiger Zeit beim Oeffnen deutlich einen Jodgeruch wahrnehmen lassen, und das Salz reagirt alsdann in Lösung schwach alkalisch. Schneller noch geschieht diess, wenn die Luft freier einwirken kann. Eine Lösung von jodsäurefreiem Jodkalium färbt sich in 24 Stunden blassgelb, wenn sie in einem mit Papier bedeckten Becherglase steht. In diesem Falle wird wohl die Kohlensäure nicht ohne Bedeutung sein. (Payen.)

Die Alkalescenz des Jodkaliums berechtigt also noch nicht zu dem Schlusse, dass die Zersetzung durch Ozon Statt fand. Und wenn diess auch wäre, so würde dennoch Houzeau's Methode nicht brauchbar sein. Denn, gesetzt den Fall, dass die Zersetzung von Ozon herrührt, so entsteht Kali und Jod. Wo bleibt nun das freiwerdende Jod im papier tournesol-vineux mi-joduré? Nach Houzeau verdampft es, ohne auf die Färbung des Papiers einzuwirken. Ein Theil zwar wird allerdings verdampfen, jedoch nicht Alles. Ein schwachrothes Lakmuspapier, nach Houzeau mit Jodkalium getränkt, zeigte, nachdem es einige Zeit (4—24 Stunden) der freien Luft ausgesetzt war, keine blaue, sondern eine braune Farbe, und enthielt also noch unverflüchtigtes freies Jod.

Auch salpetrige Säure macht in dem Houzeau'schen Papiere Jod frei.

Endlich noch: im Houzeau'schen Papiere entsteht Kali und Jod. Aber diese sind nicht ohne wechselseitige Einwir-

kung. Das Phänomen also, das Ozon anzeigen sollte, wird selbst wieder zum Theil zerstört.

Ueberhaupt ist jede Methode, die das atmosphärische Ozon mit Jodkalium bestimmt, verwerflich zu nennen, so lange sie nicht die leichte Zersetzbarkeit dieses Salzes, unter Umständen wie sie in der Atmosphäre vorkommen, in Betracht zieht.

Wie steht es nun mit den zwei besten Reagentien auf Ozon? Lassen diese sich für atmosphärische Ozonometrie verwenden?

Das schwefelsaure Manganoxydul ist nicht empfindlich genug. Papiere mit einer 20procentigen Lösung getränkt, zeigten erst nach 72—90 Stunden an der Luft eine merklich braune Färbung.

Das Thalliumoxydul ist empfindlicher. Zwar ist es für quantitative Ozonometrie ebensowenig brauchbar, wie die übrigen Reagentien; einmal weil salpetrige Säure das Oxyd reducirt, anderen Theils weil das Oxydul an der Luft Kohlensäure anzieht, und dadurch weniger empfindlich wird. Aus meinen damit angestellten Versuchen lässt sich jedoch Einiges schliessen, wesshalb ich sie hier kurz mittheile.

Mit einer Thalliumoxydullösung, die in 10 C.C. 0,508 Grm. Tl_2O enthielt (bestimmt als Jodthallium), tränkte ich schwedisches Filtrirpapier. Ein bekanntes Volum der Lösung ward auf eine flache Schale gegossen, hierdurch gemessene Papierstreifen gezogen und das rückständige Volum bestimmt. Der Tl_2O-gehalt des Papiers liess sich auf diese Weise annähernd berechnen und zwar enthielt jeder □Cm. ungefähr 0,001 Grm. Tl_2O. Die Papierstreifen wurden schnell getrocknet und in Streifen von $^1/_2$ Cm. Breite und 3 Cm. Länge der Luft ausgesetzt.

Ich beobachtete im Juli und August 1866 auf der Insel Texel. Das Papier ward, vor Regen geschützt, doch übrigens ganz an der freien Luft, $1^1/_2$ Meter über der Erde befestigt, und zwar nicht auf freiem Felde, sondern in einem am Rande des Dorfes gelegenen Garten.

Um nun einigermaassen den Grad der Färbung bestim-

men zu können, fertigte ich mir auf folgende Weise eine (ziemlich rohe) Scale: Zwölf Streifen wurden aufgehängt, und jede Stunde beobachtet. Nach einiger Zeit waren sie sehr schwach gelblich gefärbt. Einer ward nun abgenommen und als No. 1 aufbewahrt, statt dessen ward ein frischer Streifen *a* aufgehängt. Wenn nun nach einiger Zeit dieser Streifen *a* dieselbe Nüance hatte als No. 1, so waren die anderen 11 eine Nüance dunkler gefärbt; einer von diesen 11 ward dann abgenommen und als No. 2 aufbewahrt, auch statt seiner ein frischer Streifen *b* aufgehängt. Wieder nach einiger Zeit hatte *b* eine Färbung = No. 1, *a* = No. 2, und die übrigen 10 wieder eine Nüance dunkler. Von diesen 10 ward dann einer als No. 3 aufbewahrt, und so weiter bis ich eine Scale hatte von 12 Nummern. Vorausgesetzt dass die Intensität der Farbe proportional wäre der Quantität des oxydirenden Körpers, und dass die Nüance No. 1 herrührte von einer Quantität x, so hatte ich für No. 2 2x, für No. 3 3x u. s. w. — Obgleich nun die Construction dieser Scale sehr unvollkommen war, so erlaubte sie mir doch für die Intensität der Farbe einigermaassen einen numerischen Ausdruck.

In der ersten Zeit wurden die Streifen jeden Morgen und Abend um 8 Uhr frisch aufgehängt, allein da innerhalb 12 Stunden nur niedrige Scalennummern sich zeigten, blieben die Papiere nachher 24 Stunden der Atmosphäre ausgesetzt.

Folgende Tafel enthält die Beobachtungen während eines Monats. Herr van der Sterre, Director des Helder'schen meteorologischen Observatoriums*), war so freundlich, mir seine Beobachtungen mitzutheilen, so dass ich den Windesdruck dieser Tage und die Zahlen, die Herr van der Sterre mittelst des Schönbein'schen Ozonometers erhielt, hierbei aufzeichnen konnte. Zugleich verglich ich noch andere meteorologische Factoren, Barometerstand, Lufttemperatur, Richtung des Windes, relative Feuchtigkeit, Regenmenge und Luftelektricität. Sie zeigten jedoch keinerlei Beziehung zu meinen Scalennummern, überdiess war auch die Beobachtungsreihe viel zu kurz.

*) $1^1/_2$ Stunden entfernt von der Stelle, wo ich beobachtete.

	Windesdruck	Schönbein'sches Papier		Tl_2O-Papier	
		Nacht	Tag	Nacht	Tag
Juli					
24/25	4,53	5	6	1	3
25/26	7,50	5	7	1	4
26/27	1,57	6	9	0	2
27/28	0,17	4	5	0	1/2
28/29	0,97	4	4	1/2	2 1/2
29/30	3,17	5	8	0	2
30/31	13,63	7	5	1 1/2	3 1/2
August					
31/1	1,38	6	5	0	1 1/2
1/2	2,52	4	6	4	
2/3	5,43	5	7	2	
3/4	16,07	7	7	5 1/2	
4/5	24,00	6	7	5 1/2	
5/6	13,58	5	6	5 1/2	
6/7	21,92	6	9	6	
7/8	26,75	8	7	6	
8/9	13,33	4	6	5 1/2	
9/10	7,55	5	5	4	
10/11	3,67	6	4	2	
11/12	4,25	5	8	3 1/2	
12/13	1,52	7	5	1 1/2	
13/14	1,73	6	7	1	
14/15	2,50	5	9	1	
15/16	3,40	6	6	2 1/2	
16/17	17,13	7	7	5 1/2	
17/18	24,67	6	6	6 1/2	
18/19	1,45	5	7	5	
19/20	2,77	0	7	4 1/2	
20/21	0,40	7	10	0	
21/22	0,25	10	7	1/2	
22/23	0,50	9	9	0	
23/24	0,42	8	8	0	
24/25	0,63	7	8	1 1/2	

Was lehren nun diese Zahlen?

1) *Thalliumoxydulpapier bräunt sich an der Luft.*

Ozon ist ein Körper der die braune Farbe hervorruft; salpetrige Säure macht sie wieder verschwinden. Die Farbe kann also das Resultat sein der Differenz dieser beiden Substanzen. Hier prädominirte die Wirkung des Ozons.

2) *Am Tage bräunt sich das Papier stärker als des Nachts.*

Da während 12 Stunden keine intensive Färbung auftritt, exponirte ich einen Streifen während 48 Tagesstunden, und einen anderen 48 Nachtstunden. Diess ergab Folgendes:

	1—4. Aug.	9—12. Aug.	14—17. Aug.	18—21. Aug.
48 Tagesstunden	11½	8	10	7
48 Nachtstunden	5	3½	5½	3

Diese schwächere Färbung während der Nacht kann nun herrühren von:

a) Abnahme des Ozons;

b) Zunahme der salpetrigen Säure;

c) Beiden Ursachen zugleich.

Das Schönbein'sche Papier, das von Ozon und salpetriger Säure gebläuet wird, zeigt keine höheren Nummern für die Nacht, auch nicht viel niedrigere; diess würde also die erste und zweite Möglichkeit unwahrscheinlich machen. Etwas entscheidendes lässt sich jedoch hieraus nicht schliessen.

3) *Die Bräunung ist intensiver, je nachdem der Windesdruck grösser ist.*

Diess lässt sich leicht daraus erklären, dass bei stärkerem Winde ein grösseres Luftquantum auf das Papier wirkt. In einem Zimmer bleibt das Tl_2O-papier immer farblos, wie lange es auch hängt. Ebenfalls in einer oben offenen, unten verschlossenen Glasröhre. (Die Röhre war 20 Cm. lang, 3 Cm. im Durchmesser; das Papier war 5 Cm. hoch über den Boden befestigt.)

Beim Schönbein'schen Papiere nimmt die Intensität der Färbung nicht zu mit der Kraft des Windes. Rührt diess vielleicht daher, dass in stärker bewegter Luft eine stärkere Verflüchtigung des Jods stattfindet?

4) *Die Färbung des Thalliumpapiers hält nicht gleichen Schritt mit der des Schönbein'schen Papiers.*

Z. B. vom 20—25. Aug. giebt das erste in 24 Stunden die Nummern: 0, ½, 0, 0, 1½; das zweite in 24 Stunden: 17, 17, 18, 16, 15.

(Vielleicht eine starke Zunahme der salpetrigen Säure, die das Tl_2O-papier entfärbt, das andere färbt?)

Wenn man annehmen dürfte, die Bläuung des Schönbein'schen Papiers sei das Resultat der Einwirkung nur allein von Ozon und salpetriger Säure im gleichen Sinne und gebe daher $x + y$; und die Bräunung des Thalliumpapiers sei das Resultat der Einwirkung nur dieser beiden Substanzen im entgegengesetzten Sinne und gebe daher $x - y$, so liesse sich eine Methode finden, die durch Combination dieser beiden Reagentien x und y bestimmte. Natürlich müsste man vorher eine für beide Papiere gleich graduirte Scale fertigen, um die Grössen $x + y$ und $x - y$ auf dieselbe Einheit beziehen zu können. Weil jedoch die genannte Annahme noch keine streng berechtigte ist, würde eine solche Methode noch nicht anwendbar sein.

Das einzige, was durch diese wenigen Beobachtungen meines Erachtens erwiesen ist, ist Folgendes:

Wenn in der Atmosphäre keine andere Substanz vorkommt, die Tl_2O oxydirt (und bisher ist keine solche nachgewiesen), so war auf der Insel Texel im Sommer 1866 *die Atmosphäre ozonhaltig.*

Für alle anderen Schlüsse ist die Beobachtungsreihe zu kurz.

Hin und wieder ist die Behauptung aufgestellt worden, der von den Pflanzen ausgeschiedene Sauerstoff sei ozonhaltig. Wäre dem so, so müsste ein Thalliumpapier, zwischen den Blättern einer üppig wachsenden Pflanze aufgehängt, sich stärker bräunen, als eins in freier Luft. Diess war aber nicht der Fall:

In freier Luft	4	3½	2½	4½	4	3½
Zwischen dicht beblätterten Bohnenpflanzen . . .	2	2	1	2	2	1½
Zwischen dicht beblätterten Georginen	2	1½	1	2	1½	1½
In der obengenannten Glasröhre	0	0	0	0	0	0

Das zwischen den Blättern hängende Papier zeigt sogar niedrigere Nummern, wahrscheinlich weil es dem Winde weniger ausgesetzt war. Die von Anderen erhaltenen entgegengesetzten Resultate könnten wohl in einzelnen Fällen

daher rühren, dass man mit Gewächsen experimentirte, welche ätherische Oele producirten, deren Dämpfe das Jodkaliumkleisterpapier stark färben.

In der Stadt Groningen habe ich, wo und wann ich auch die Papiere exponirte, niemals Bräunung des Thalliumoxyduls beobachtet. Wohl wird daselbst das Schönbein'sche Papier gebläut.

Eine zuverlässige Methode der atmosphärischen Ozonometrie ist demzufolge noch nicht gefunden, ein Schluss, der sich wohl Jedem, der sich mit Ozonometrie beschäftigt hat, schon aufgedrängt haben mag.

XXVII.

Ueber basische Kupfersulfate.

Von

Franz Reindel.

Wenn man das blassblaue Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd mit heissem Wasser behandelt, oder wenn man eine Lösung von Kupfervitriol längere Zeit kocht unter Zusatz von einfach schwefelsaurem Kali, so scheidet sich ein basisches Doppelsalz ab, welches nach der Angabe in Gmelin's Handbuch der Chemie (5. Aufl. III, 432) die Zusammensetzung haben soll:

$$KO,4CuO,4SO_3 . 4Aq.$$

Es ist am betreffenden Orte bemerkt, dass andere Bestimmungen auch andere Resultate ergaben, und daraus wird der Schluss gezogen, dass der Körper ein Gemenge mehrerer basischer Salze sei. Diese Folgerung ist völlig unzulässig, und zwar einfach aus dem Grunde, weil eine genaue quantitative Analyse des basischen Kaliumkupfersulfats so lange zu den Unmöglichkeiten gehört, als man nicht ein Waschmittel findet, welches dasselbe in keiner Weise alterirt, und nebenbei doch CuO,SO_3 und KO,SO_3 zu beseitigen erlaubt. Obige Formel hat also nicht den mindesten Werth.

Brunner giebt an, dass durch fortgesetzte Behandlung mit heissem Wasser ein basisches (kaliumfreies) Kupfersulfat zurückbleibe. Ich überzeugte mich von der Richtigkeit dieser Angabe, und fand dabei, dass das erhaltene Salz so sehr dem von mir beschriebenen $7CuO.2SO_3.7HO$ ähnlich sah, dass ich mich veranlasst sah, mir von der Identität Gewissheit zu verschaffen. Zu diesem Zwecke genügte es, das Verhalten bei 250° zu constatiren. 0,242 der bei 100° getrockneten Substanz ergaben bei 250° einen Wasserverlust von 0,0094 (statt 0,01) und verwandelten sich dabei in die grüne Verbindung:

$$7CuO.2SO_3.5HO\ (=2CuO,SO_3.5CuO,HO).$$

Ich erinnere bei dieser Gelegenheit daran, dass Berzelius wahrscheinlich auch ein Salz $7CuO,SO_3$ erhielt; er sagt nämlich, dass er durch Fällung von CuO,SO_3 (im Ueberschuss) mit Kali *in der Kälte* einen Körper bekam, der auf 1 Aeq. Schwefelsäure mehr als 3, aber weniger als 4 Aeq. Kupferoxyd enthielt.

Durch Einwirkung von *Ammoniak* auf siedende überschüssige Kupfervitriollösung wird nach vollständigem Auswaschen ein basisches Sulfat von ziemlich schön blaugrüner Farbe erhalten. Dasselbe kann bis 270° erhitzt werden, ohne die mindeste Veränderung zu erleiden. Bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein; das entwickelte Wasser reagirt sauer, und aus dem Rückstand lässt sich jetzt CuO,SO_3 ausziehen. Durch mehrstündiges Glühen mit einer Gaslampe von 3 Brennern konnte kein schwefelsäurefreies Product erhalten werden. Die Analyse ergab:

CuO: 66,55 und 66,72 im Mittel 66,63
SO_3: 21,56 „ 21,77 „ „ 21,67

Daraus ergiebt sich die Formel: $6CuO.2SO_3.5HO$, denn

Kupferoxyd . .	$\frac{66,63}{39,7} = 1,66$	$3:1:2\frac{1}{2}$.
Schwefelsäure . .	$\frac{21,67}{40} = 0,54$	
Wasser	$\frac{11,7}{9} = 1,30$	

Das blassblaugrüne Sulfat, welches aus vorherrschendem schwefelsauren Kupferoxyd in siedender Lösung und *kohlen-*

saurem Natron erhalten wird, und das beim Erhitzen bis 270° ebenfalls constant bleibt, lieferte bei der quantitativen Prüfung folgende Ergebnisse:

CuO: 66,23 und 66,45 im Mittel 66,34
SO_3: 23,36 „ 23,50 „ „ 23,43

woraus die Formel $3CuO.SO_3.2HO$ resultirt, denn:

Kupferoxyd . . $\frac{66,34}{39,7} = 1,64$
Schwefelsäure . . $\frac{23,43}{40} = 0,58$ } 3 : 1 : 2.
Wasser . . . . $\frac{10,23}{9} = 1,14$

Die gleiche Zusammensetzung hat höchst wahrscheinlich jenes basische Sulfat, welches durch andauerndes Kochen von *Zinkweiss* mit überschüssigem schwefelsauren Kupferoxyd dargestellt werden kann. Dadurch, dass von Zeit zu Zeit der abgeschiedene Körper mit dem noch ungelösten Zinkoxyd fein zerrieben und das Kochen mehrere Tage fortgesetzt wurde, konnte ein Product erhalten werden, das zwar nicht von Zink frei war, aber doch nur wenig von diesem Metalle enthielt. Das nicht chemisch reine Erzeugniss ergab 22,8 SO_3 und 65,8 CuO. So viel ist jedenfalls sicher, dass bei genügender Ausdauer (wie auch Brunner schon angiebt) der Niederschlag vollkommen zinkfrei gewonnen wird.

Die bis jetzt von mir dargestellten basischen Sulfate haben also folgende Zusammensetzung:

$7CuO.2SO_3.7HO = \begin{matrix}7CuO\\5HO\end{matrix}\}2SO_3.2HO$ *)
$7CuO.2SO_3.5HO = \begin{matrix}7CuO\\5HO\end{matrix}\}2SO_3$
} durch KO

$6CuO.2SO_3.5HO = \begin{matrix}6CuO\\5HO\end{matrix}\}2SO_3$ „ NH_3

$3CuO.SO_3.2HO = \begin{matrix}6CuO\\4HO\end{matrix}\}2SO_3$ „ $\begin{matrix}ZnO\text{ und}\\NaO,CO_2\end{matrix}$

Diese basischen Verbindungen haben bei ungleichen Schwefelsäure- und Wasserquantitäten beinahe denselben

*) Diese 2HO können bei 250° ausgetrieben werden.

Procentgehalt an Kupferoxyd; je kräftiger das Agens war, welches auf den Kupfervitriol einwirkte, desto mehr Schwefelsäure wurde diesem entzogen.

XXVIII.

Ueber Blausäureentwickelung mit Kaliumferrocyanür und Schwefelsäure.

Von

Franz Reindel.

Als ich nach dem von Schafarik*) angegebenen Verfahren Ferridcyanwasserstoffsäure darstellte, war ich einigermaassen überrascht, ein Product zu erhalten, welches nach seiner Zerstörung mit chemisch reinem Natronsalpeter eine so bedeutende Menge von $KCl,PtCl_2$ ergab, dass dessen Bildung *unmöglich* nur von dem mechanisch anhängenden Chlorkalium oder dem Kaliumferrocyanid veranlasst sein konnte. Lange Zeit war ich nicht im Stande, mir über diese Erscheinung Aufklärung zu verschaffen; endlich kam ich auf die Vermuthung, es möchte die Zersetzung zwischen K_3Cfy und Salzsäure nicht nach der Gleichung:

$$K_3Cfy + 3HCl = H_3Cfy + 3KCl,$$

sondern nach der folgenden:

$$K_3Cfy + 2HCl = \left.\begin{matrix} H_2 \\ K \end{matrix}\right\} Cfy + 2KCl$$

stattgefunden haben, und demnach ein Körper entstanden sein, welcher nicht als H_3Cfy, sondern als Kaliumdihydroferrocyanid anzusehen ist. Durch Krankheit verhindert, sogleich analytische Belege für diese Annahme beizubringen, würde ich überhaupt Anstand genommen haben, das Vorstehende zu veröffentlichen, wenn nicht die Bildung der Blausäure bei der Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf K_4Cfy so höchst einfach erklärt werden könnte, sobald man von der Voraussetzung ausgeht, dass Cfy auch solche Verbindungen bildet, in welchen H und irgend ein Metall R *zugleich* enthalten sind.

*) Jahresbericht 1863, 308; Chem. Centralbl. 1863, 592.

Carius und Reimann sind meines Wissens bis jetzt die einzigen Chemiker, welche den gleichen Gedanken in der Formel $Fe_2Cy_6\left\{\begin{matrix}Fe_2\\H_2\end{matrix}\right.$ zum Ausdruck brachten.

Als feststehende Thatsache kann nach den Untersuchungen von Wittstein, Aschoff u. a. hingestellt werden, dass bei der Behandlung von Kaliumferrocyanür mit Schwefelsäure neben der Blausäure $\left.\begin{matrix}K_3\\Fe_2\end{matrix}\right\}Cfy$ als Endproduct auftritt. Dessen Entstehungsweise ergiebt sich leicht und ungezwungen aus den zwei Gleichungen:

1) $K_4Cfy + 3HO,SO_3 = \left.\begin{matrix}K\\H_3\end{matrix}\right\}Cfy + 3KO,SO_3$;

2) $2\left(\left.\begin{matrix}K\\H_3\end{matrix}\right\}Cfy\right) = \left.\begin{matrix}K_2\\Fe_2\end{matrix}\right\}Cfy + 6HCy.$

Wittstein*) war, indem er annimmt, dass $4K_2FeCy_3$ und $6HO,SO_3$ sich zunächst zersetzen, entschieden auf dem richtigen Wege; dadurch aber, dass er nachher das aus H_2FeCy_3 neben HCy gebildete FeCy sich mit dem bisher in Reserve gestandenen vierten Theil des gelben Blutlaugensalzes sich verbinden lässt, beleidigte er die Affinität in einer sehr empfindlichen Weise. — Einen Beweis für die Richtigkeit der Gleichung 1 finde ich in dem Umstande, dass sowohl K_3Cfy als auch K_4Cfy bei vielen Umsetzungen 1 Aeq. Kalium zurückhalten, und eben desswegen glaube ich auch, dass die Ferrocyanwasserstoffsäure, welche durch Zerlegung des gelben Blutlaugensalzes mit Salzsäure resultirt, nicht immer H_4Cfy ist, sondern gar oft auch: $\left.\begin{matrix}K\\H_3\end{matrix}\right\}Cfy$. Im letzteren Falle wäre das, auch nicht im Entferntesten genügend erklärte Verhalten der sogenannten Ferrocyanwasserstoffsäure in der Siedhitze vollkommen begreiflich.

Es ist bekannt, dass K_4Cfy durch $3ZnO,SO_3$ völlig zersetzt wird, indem der Körper $\left.\begin{matrix}K\\Zn_3\end{matrix}\right\}Cfy$ entsteht; in der gleichen Weise kann in Kupferlösungen $\left.\begin{matrix}K_2\\Cu_2\end{matrix}\right\}Cfy$ oder $\left.\begin{matrix}K\\Cu_3\end{matrix}\right\}Cfy$

*) Jahresber. 1855, 438.

erzeugt werden. Alle diese Niederschläge sind vom Kalium nur dadurch und zwar schwierig zu befreien, dass man sie längere Zeit mit einem Ueberschuss der Zink- oder Kupfersalze behandelt. Galletti*) macht die Gleichung:

$$K_2Cfy + 2ZnO,\overline{Sr} = Zn_2Cfy + 2KO,\overline{Sr}$$

zur Basis einer volumetrischen Bestimmung des Zinks; er wird sich hoffentlich überzeugt haben, dass in *essigsauren* Flüssigkeiten *nur Zinkferrocyanür* entsteht.

Bezüglich des Verhaltens von Eisenoxydullösungen gegenüber dem gelben Blutlaugensalz machte ich schon vor längerer Zeit Versuche, deren Resultate mir jetzt erst klar sind. Aschoff**) stellt dafür die gar zu unwahrscheinliche Gleichung auf:

$$10FeO,SO_3 + 8FeCy_3K_2 = 6KCy + 18FeCy + 10KO,SO_3.$$

Ich habe gefunden, dass K_4Cfy durch ungefähr 3FeCl zerlegt wird; der wirkliche Vorgang ist daher wohl ausgedrückt durch:

$$3FeCl + K_4Cfy = 3KCl + \left.\begin{matrix}Fe_3\\K\end{matrix}\right\}Cfy.$$

XXIX.

Chemische Untersuchung des Mineralwassers zu Neumarkt in der Oberpfalz.

Von

Prof. Dr. Buchner.

Das Mineralwasser des eine Viertelstunde von Neumarkt in der Oberpfalz entfernt liegenden altbekannten Wildbades ist seit mehr als vierzig Jahren kein Gegenstand genauer chemischer Beobachtung gewesen. A. Vogel hat es zuletzt im Jahre 1826 untersucht und das Resultat seiner Analyse in seiner Schrift: „Die Mineralquellen des Königreichs Bayern. München 1829.“ bekannt gemacht.

Einer Einladung, genanntes Wasser einer neuen chemischen Untersuchung zu unterwerfen, habe ich gern Folge

*) Jahresber. 1864, 710.

**) Jahresber. 1861, 338.

geleistet, weil, abgesehen von den jetzigen verbesserten chemisch-analytischen Methoden die sogenannte *Trinkquelle*, welche ich als die gehaltreichste von den dortigen Quellen erkannt habe und welche, lange verschüttet, erst in neuerer Zeit wieder besonders zur Trinkkur benutzbar gemacht wurde, bisher noch keiner genauen chemischen Untersuchung unterworfen worden war.

Es entspringen nämlich mehrere Heilquellen im Neumarkter Wildbade. Einige davon, fünf an der Zahl, vereinigen sich am Grunde der im Kurhause unter der Kapelle befindlichen gezimmerten Brunnstube. Eine andere Quelle, die sogenannte *Kapuzinerquelle*, entspringt in einem oberhalb des Bades, am Fusse des sogenannten Weinberges befindlichen Felsenkeller und wird ebenfalls in die Brunnstube des Kurhauses geleitet und mit den zuerst erwähnten Quellen zum Baden verwendet. Wieder eine andere Quelle, die *Waldquelle*, liegt in einem Wäldchen unweit dem Bade und wird nur zum Trinken benutzt, zu welchem Zwecke das Wasser aus einem zehn Fuss tiefen Brunnen, worin eigentlich zwei Quellen zusammenfliessen, gepumpt wird. Die gehaltreichste Quelle endlich, womit die nachstehende Analyse vorgenommen wurde und welche vorzugsweise zum Trinken benutzt wird oder richtiger, der Zusammenfluss von drei solchen Quellen in einem 15 Fuss tiefen, auch mit einem Pumpwerke versehenen Brunnen, befindet sich in einer neben dem Kurhause erbauten bedeckten Bahn.

Das Wasser der genannten verschiedenen Brunnen zeigt bei ungleichem Gehalte an darin aufgelösten Stoffen doch keine wesentliche qualitative Verschiedenheit. Es gehört zu jenen sonderbaren Wassern, welche Eisen und Schwefelwasserstoff zugleich enthalten. Kaum ist das ursprünglich klare und farblose, stark nach Schwefelwasserstoff riechende Wasser geschöpft und der Luft ausgesetzt, so färbt es sich unter schwacher Trübung grünlich schwarz, was von der Bildung von Schwefeleisen herrührt. Der am Grunde der Brunnstube befindliche schwarze Schlamm entwickelt daher beim Uebergiessen mit Salzsäure Schwefelwasserstoff, erkennbar sowohl durch den Geruch als auch durch die schwarzbraune Fär-

bung eines über die Flüssigkeit gehaltenen mit Bleiauflösung befeuchteten Papiers. Bei längerem Stehen an der Luft verschwindet diese grünlich-schwarze Färbung des Wassers und die Wände des Gefässes bedecken sich mit einem bräunlichen ockerigen Absatze nebst zahlreichen Gasbläschen. Diess rührt daher, dass das gebildete Schwefeleisen durch den Sauerstoff der Luft zu schwefelsaurem Eisenoxydul und dieses dann noch weiter zu basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd oxydirt wird, welches sich nebst dem durch Oxydation des überschüssigen kohlensauren Eisenoxyduls entstehenden Eisenoxydhydrat nach und nach ausscheidet.

Ich bin überzeugt, dass auf dieser Art der Zersetzung zum Theil die schon oft beobachtete wohlthätige stärkende Wirkung des Neumarkter Mineralwassers auf den Darmkanal beruht, denn das getrunkene Wasser wird sicherlich im Darmkanal auf gleiche Weise und ebenso rasch, wenn nicht rascher zersetzt werden als ausserhalb desselben und das hierbei im Zustande feinster Zertheilung sich ausscheidende und wieder oxydirende amorphe Schwefeleisen und Eisenoxydhydrat werden, indem sie mit der Schleimhaut des Darmkanals in Berührung kommen, auf diese gelind adstringirend wirken.

Die Beobachtung der Schwärzung des Neumarkter Mineralwassers an der Luft ist schon längst gemacht worden, denn schon der dortige Stadtphysikus Dr. Conrad Rumel sagt in seiner 1598 auf Befehl eines löblichen Magistrates herausgegebenen und 1682 von dem Physikus Dr. Scheffler neu aufgelegten Beschreibung des neu erbauten mineralischen Bades der churfürstlichen Stadt Neuenmarkt in der Obern Pfalz, dass das Wasser den Sand, da wo es sich heraus begiebt, schwarz mache. Allein die richtige Erklärung dieser Erscheinung hat erst A. Vogel sen. gegeben; dieser Chemiker hat zuerst gefunden, dass der schwarze Niederschlag, welchen das Wasser nach kurzer Zeit absetzt, sich grösstentheils wie Schwefeleisen verhält; bei Erwähnung dieser Beobachtung in seiner oben erwähnten Schrift macht er darauf aufmerksam, dass ein freiwilliges Niederfallen von Schwefeleisen aus einigen Mineralwassern in Frankreich auch schon

von Longchamp, Henry und Vauquelin beobachtet worden sei.

Der soeben geschilderten Erscheinung will ich, um den wesentlichen Charakter des Neumarkter Mineralwassers vorläufig weiter zu kennzeichnen, sogleich hinzufügen, dass dasselbe ausser Eisen und Schwefelwasserstoff eine ziemlich grosse Menge schwefelsaurer Salze, namentlich schwefelsauren Kalk, schwefelsaure Magnesia und schwefelsaure Alkalien, ferner verhältnissmässig viel kohlensauren Kalk nebst etwas kohlensaurer Magnesia, die beiden letzteren mit Hülfe freier Kohlensäure aufgelöst, enthält.

Das frisch geschöpfte Wasser von der Trinkquelle hatte im April 1866 eine Temperatur von nur + 6,4° R. oder + 8° C. Es schmeckt daher, an der Quelle getrunken, kühl, übrigens hepatisch, dann schwach bitterlich-salzig und zusammenziehend, eisenartig.

Das specifische Gewicht des Wassers von der Trinkquelle wurde als Mittel mehrerer bei einer Temperatur von + 14 bis 16° R. vorgenommener und sehr genau übereinstimmender Versuche = 1,0021 gefunden. Ein Liter dieses Wassers wiegt demnach bei mittlerer Temperatur 1002,1 Grm.

Das Wasser von der Waldquelle zeigte ein specifisches Gewicht von nur 1,00041, woraus sich schon ergiebt, dass dasselbe viel ärmer an fixen Stoffen ist als das Wasser von der Trinkquelle.

Eine Auflösung von Gerbsäure erzeugt im frisch geschöpften Wasser von der Trinkquelle schon im ersten Augenblick eine röthlich-violette Färbung und unmittelbar darauf eine geringe Trübung. Später setzt sich in der Flüssigkeit ein violett-rother flockiger Niederschlag zu Boden.

Das Wasser von der Waldquelle (auch Stahlquelle genannt) giebt mit Gerbsäure auch eine solche, aber weniger intensive Färbung, was beweist, dass dieses Wasser weniger Eisen aufgelöst enthält als dasjenige von der Trinkquelle.

Das Wasser von der Kapuzinerquelle wird durch Gerbsäure nur sehr schwach violett gefärbt.

Beim Schütteln perlt das Wasser, aber in der Ruhe ver-

schwinden die Perlen sogleich wieder. Beim Erwärmen bilden sich ziemlich viele, an der Wand des Gefässes adhärirende Gasbläschen von Kohlensäure.

Beim Eindampfen trübt sich das Wasser zuerst schwach bräunlich und scheidet Eisenoxydhydrat aus. Hierauf schlägt sich unter weiterer Entwickelung von Kohlensäure kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia nieder. Der Verdampfungsrückstand sieht bräunlich-weiss, krystallinisch aus. Beim Glühen schwärzt er sich vorübergehend wegen der Zerstörung einer darin befindlichen organischen humusartigen Substanz.

Die einzelnen Bestandtheile, welche bei der näheren Untersuchung sowohl des Mineralwassers als auch seines Verdampfungsrückstandes aufgefunden werden konnten, sind:

Basen:	*Säuren oder diese vertretende Elemente:*
Kali,	Schwefelwasserstoff,
Natron,	Chlor,
Lithion,	Schwefelsäure,
Ammoniak,	Salpetersäure,
Kalk,	Phosphorsäure,
Magnesia,	Kohlensäure, sowohl freie als auch
Thonerde,	chemisch gebundene,
Eisenoxydul,	Kieselsäure,
Manganoxydul,	

organische humusartige Substanz.

Es war mir daran gelegen, die Frage bestimmt beantworten zu können, ob das Eisen im Mineralwasser zu Neumarkt als schwefelsaures oder als kohlensaures Eisenoxydul aufgelöst sei? Aus den geognostischen Verhältnissen der Neumarkter Gegend glaube ich schliessen zu müssen, dass das Eisen als schwefelsaures und nicht als kohlensaures Salz in das Wasser gelange. Es ist nicht meine Aufgabe, diese Verhältnisse hier näher zu schildern. Der frühere Gewehrfabrikdirector in Amberg, Herr Oberbergrath J. von Voit, hat dieselben klar beschrieben in der 1840 erschienenen vorzüglichen Badschrift: „Das Mineralbad zu Neumarkt in der Oberpfalz des Königreichs Bayern. Nürnberg, J. A. Stein'sche Buchhandlung" des Herrn Dr. J. Bapt. Schrauth, welcher sich überhaupt um Neumarkt und dessen Mineralbad sehr ver-

dient gemacht hat, und Hr. Gümbel hat in neuester Zeit die Neumarkter Gegend ebenfalls zum Gegenstand seiner genauen geognostischen Forschungen gemacht. Ich will zum Verständniss der Sache nur erwähnen, dass der Thalkessel, in welchem Neumarkt liegt, in die Liasformation eingesenkt ist und dass der Grund, worin die Bildung des Mineralwassers vor sich geht, aus mergeligem Kalkstein besteht, welcher ausser Bitumen und anderen organischen Ueberresten Schwefelkies in grosser Menge beigemengt enthält. Der in dieser Gegend so häufig sich findende, leicht verwitternde Schwefelkies muss als der Ausgangspunkt der Bildung nicht nur des in Nestern dort vorkommenden Gypses und anderer Mineralien, sondern auch der wesentlichen Bestandtheile des Mineralwassers angesehen werden. Indem er bei seiner Verwitterung in schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt wird, gelangt das Eisen zunächst als dieses Salz in das hinzukommende Wasser, um dann weiter zersetzt zu werden und andere Zersetzungen zu bewirken.

Zu diesen Zersetzungen gehört besonders die Umwandlung des schwefelsauren Eisenoxyduls in kohlensaures Salz mittelst des im Wasser mit Hülfe freier Kohlensäure aufgelösten kohlensauren Kalks. Dass diese Umwandlung erfolgt und dass das Eisen im Neumarkter Mineralwasser als kohlensaures und nicht als schwefelsaures vorhanden ist, glaube ich durch folgende Wahrnehmungen auf das Bestimmteste beweisen zu können.

Setzt man eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul der Luft aus, so bleibt die Flüssigkeit ziemlich lange klar und farblos; erst nach mehreren Stunden färbt sie sich schwach bräunlich und trübt sich unter Ausscheidung von basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd. Eine Flüssigkeit, welche kohlensaures Eisenoxydul enthält, trübt sich hingegen an der Luft sehr rasch und scheidet gelbbraunes Eisenoxydhydrat aus.

Wird eine frisch bereitete Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Gerbsäurelösung vermischt und an die Luft gestellt, so ist anfangs gar keine Veränderung sichtbar; erst nach einigen Minuten kommt eine schwache röthlich-violette

Färbung zum Vorschein, deren Intensität nach und nach in dem Maasse zunimmt, als die höhere Oxydation der Eisenlösung fortschreitet. Wird aber zu einer Auflösung von kohlensaurem Eisenoxydul Gerbsäure gesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit so zu sagen augenblicklich violett und die Färbung erreicht hier schon nach wenigen Sekunden eine grössere Intensität als diejenige der Auflösung des schwefelsauren Eisens nach mehreren Minuten.

Schwefelwasserstoff bringt in einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul in reinem Wasser keine Veränderung hervor, setzt man aber zu einer Auflösung von kohlensaurem Eisenoxydul Schwefelwasserstoff-Wasser, so färbt und trübt sich die der Luft ausgesetzte Flüssigkeit in kürzester Zeit grünschwarz unter Ausscheidung von Schwefeleisen.

Vermischt man eine reine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Brunnenwasser, welches doppeltkohlensauren Kalk aufgelöst enthält, oder löst man Eisenvitriol in solchem Wasser auf, so verhält sich die Flüssigkeit genau so wie eine Auflösung von kohlensaurem Eisenoxydul: sie trübt sich an der Luft ungemein rasch und scheidet einen ockerigen Niederschlag ab; mit Gerbsäure wird darin sogleich die violette Färbung erzeugt und auf Zusatz von Schwefelwasserstoff wird sie unter Bildung von Schwefeleisen schwarz gefärbt.

Aus diesen Reactionen muss also gefolgert werden, dass schwefelsaures Eisenoxydul, wenn es mit einem Wasser zusammenkommt, welches, wie das mit den meisten Quellwassern der Fall ist, doppelt-kohlensauren Kalk in genügender Menge enthält, nicht unzersetzt vom Wasser gelöst wird, dass schwefelsaures Eisenoxydul und kohlensaurer Kalk in wässerigen Lösungen nicht neben einander bestehen können, sondern sich in äquivalenter Menge in schwefelsauren Kalk und kohlensaures Eisenoxydul umsetzen, welches letztere mit Hülfe freier Kohlensäure, so lange die Luft abgeschlossen ist, gelöst bleibt.

Das Neumarkter Mineralwasser enthält, wie bereits erwähnt, eine ziemlich grosse Menge kohlensauren Kalks auf-

gelöst; es zeigt ferner ganz entschieden die Reactionen des kohlensauren Eisenoxyduls, das Eisen ist mithin als Carbonat darin vorhanden trotz der nicht besonders grossen Menge freier Kohlensäure, welche in diesem Wasser nicht mehr oder kaum mehr beträgt als zur Umwandlung der darin befindlichen Carbonate in lösliche Bicarbonate erforderlich ist.

Dass übrigens nicht aller im Wasser aufgelöste schwefelsaure Kalk nebst den übrigen Sulfaten erst im Wasser selbst durch die besprochene Umsetzung des schwefelsauren Eisens seine Entstehung findet, sondern grösstentheils auf solche Weise schon vorher gebildet in das Wasser gelangt, ergiebt sich aus der grossen Menge dieses und der anderen schwefelsauren Salze im Vergleiche zu der verhältnissmässig geringen Eisenmenge. Die Bildung der im Wasser aus dem Gesteine sich auflösenden schwefelsauren Magnesia ist sicherlich auf ähnliche Weise erfolgt wie diejenige des schwefelsauren Kalks, nämlich durch die zersetzende Einwirkung des verwitternden Schwefelkieses resp. des daraus entstandenen schwefelsauren Eisens auf die im dolomitischen Kalksteine enthaltene kohlensaure Bittererde.

Was die Bildung des im Neumarkter Mineralwasser vorhandenen Schwefelwasserstoffs betrifft, so unterliegt es kaum einem Zweifel, dass dieser aus dem schwefelsauren Kalke entsteht, denn es ist bekannt, dass dieses Salz im Wasser unter dem Einflusse darin befindlicher und in Verwesung begriffener organischer Stoffe (Humusstoffe) neben Bildung von Kohlensäure zu Schwefelcalcium reducirt und dass dieses durch die im Wasser gelöste Kohlensäure unter Entbindung von Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Wäre während der Bildung des Schwefelcalciums schon Eisen im Wasser gelöst vorhanden, so müsste dieses als Schwefeleisen ganz oder theilweise, je nach der Menge desselben, wieder ausgeschieden werden. Aber amorphes Schwefeleisen wird, wie ich mich überzeugt habe, von kohlensäurehaltigem Wasser seinerseits wieder zersetzt und in kohlensaures Eisenoxydul verwandelt. Trägt man frisch präcipitirtes und hinlänglich ausgewaschenes Schwefeleisen noch feucht in freie Kohlensäure enthaltendes

Wasser ein und schüttelt die Mischung in einem verschlossenen Gefässe nur kurze Zeit, so wird man in der filtrirten Flüssigkeit kohlensaures Eisenoxydul in mehr oder minder grosser Menge, je nach der Quantität der vorhandenen Kohlensäure, aufgelöst finden.

Aus der Thatsache, dass Schwefelcalcium oder Calciumsulfhydrat und ein Eisensalz nicht unzersetzt neben einander bestehen können, ergiebt sich schon, dass der im Neumarkter Mineralwasser enthaltene Schwefelwasserstoff nicht im gebundenen, sondern nur im freien Zustande vorhanden ist. Diess muss auch daraus geschlossen werden, dass man aus diesem Wasser allen Schwefelwasserstoff austreiben kann, wenn man hinlänglich lange Wasserstoffgas hindurch leitet, und dass Nitroprussidnatrium nicht die geringste blaue Färbung darin bewirkt.

Frühere Beobachtungen sprechen dafür, dass eisenhaltiges und schwefelwasserstoffhaltiges Wasser am genannten Wildbade gesondert entstehen und sich erst in der Brunnstube oder im Brunnenschachte vereinigen. So sollen eine eisenhaltige Quelle von Süden und zwei schwefelhaltige von Nordost her aus den Seitenwänden der Brunnstube zum Vorschein kommen und sich in dieser mit zwei anderen, auf dem Grunde entspringenden eisenhaltigen vermischen.

Nach der im Vorhergehenden gemachten Beschreibung des Neumarkter Mineralwassers ist es kaum mehr nöthig zu erwähnen, dass, nachdem während des Eindampfens dieses Wassers Eisenoxyd, kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia nebst geringen Mengen von Thonerde und Kieselsäure und Spuren von Mangan und Phosphorsäure unter Entwickelung von Kohlensäure niedergefallen sind, sich bei weiterem Verdampfen Kryställchen von Gyps und darauf schöne Prismen von Bittersalz ausscheiden, während die übrigen schwefelsauren Salze nebst einer sehr geringen Menge Chlornatriums und Spuren eines salpetersauren Salzes in der Mutterlauge bleiben, welche durch einen humusartigen Bestandtheil gelblich gefärbt ist. Letzterer wird auch von kochendem Weingeist aufgelöst.

Die quantitative Bestimmung der in diesem Mineralwasser in wägbarer Menge vorhandenen Stoffe wurde nach bekannten bewährten analytischen Methoden vorgenommen.

100 C.C. Wasser von der Trinkquelle hinterliessen beim Eindampfen als Mittel mehrerer Bestimmungen 0,2410 Grm. scharf ausgetrockneten und 0,2225 Grm. schwach geglühten Rückstandes.

100 C.C. Wasser von der Waldquelle gaben aber nur 0,040 Grm. ungeglühten und 0,039 Grm. schwach geglühten Rückstandes.

Die Menge des Schwefelwasserstoffs wurde mittelst einer wässerigen Jodlösung, die in einem Liter 1,27 Grm. (= 0,01 Mgrm.) Jod enthielt, bestimmt. Hierbei ergab sich, dass das Wasser von der Trinkquelle nahezu 22 Mal mehr Schwefelwasserstoff enthält als das Wasser von den Quellen in der Brunnstube und fast 26 Mal mehr als dasjenige von der Kapuzinerquelle. Am ärmsten an Schwefelwasserstoff ist das Wasser von der Waldquelle.

Die Quantität der im Wasser der Trinkquelle vorhandenen freien Kohlensäure wurde nach der bekannten vortrefflichen Methode von Pettenkofer's*) festgestellt, nur wurde das Mineralwasser wegen etwa vorhandener grösserer Kohlensäuremenge mit mehr Kalkwasser und wegen der ziemlich grossen Menge Magnesia mit etwas mehr Salmiaklösung vermischt, als von Pettenkofer für die Bestimmung der freien Kohlensäure im gewöhnlichen Trinkwasser nehmen lässt.

In 100 C.C. frischen Wassers wurde 0,0182 und in der gleichen Menge Wasser nach mehrwöchentlichem Stehen in einer verkorkten Flasche 0,0166 Grm., mithin für 1 Liter 0,182 und 0,166 Grm. freier Kohlensäure gefunden. Da nun die in einem Liter gefundene Menge der an Kalk, Magnesia und Eisenoxydul gebundenen Kohlensäure 0,16888 Grm. beträgt, so ergiebt sich, dass dieses Mineralwasser kaum mehr freie Kohlensäure enthält als nothwendig ist, um diese kohlensauren Salze als Bicarbonate aufgelöst zu halten.

*) Dies. Journ. 82, 32.

Die Menge der in diesem Wasser vorhandenen organischen Substanz konnte nur auf approximative Weise geschätzt werden. Ich nehme nämlich an, dass der gelind geglühte Verdampfungsrückstand des Wassers bestehe aus dem bei 180° C. ausgetrockneten Verdampfungsrückstande minus der Kohlensäure der kohlensauren Magnesia, dem Hydratwasser des im Rückstande befindlichen Eisenoxyds und der Thonerde, dem schwefelsauren Ammonoxyde, welches sich indessen schon während des Eindampfens in flüchtiges kohlensaures Ammon umsetzt, und der organischen Substanz. Die Menge der letzteren ergiebt sich mithin annähernd genau aus der Differenz zwischen der Menge des ungeglühten und derjenigen des geglühten Rückstandes, zu welcher man die Grössen der oben erwähnten Stoffe mit Ausnahme der noch zu suchenden für die organische Substanz addirt hat.

Zusammenstellung des Resultats der chemischen Analyse des Wassers von der Trinkquelle.

Die folgende Zusammenstellung enthält die Menge der in 1 Liter (= 1002,1 Grm.) des Wassers von der Trinkquelle aufgefundenen wägbaren Stoffe in Grammen ausgedrückt.

Es wurden gefunden:

Schwefelwasserstoff	0,00500 Grm.
Chlor	0,00765 „
Schwefelsäure	1,11468 „
Kohlensäure, freie	0,18200 „
„ gebundene	0,16888 „
Kieselsäure	0,00118 „
Thonerde	0,00104 „
Eisenoxydul	0,00953 „
Kalk	0,54474 „
Magnesia	0,30190 „
Kali	0,01860 „
Natron	0,01496 „
Ammonoxyd	0,00175 „
Organische humusartige Substanz	0,15638 „

In unwägbarer oder nicht genau wägbarer Menge wurden gefunden:

Salpetersäure,
Phosphorsäure,
Manganoxydul,
Lithion *).

Folgende Tabelle giebt die in diesem Wasser enthaltenen Bestandtheile, die Basen und Säuren zu Salzen verbunden, sowie deren Menge sowohl in 1 Liter in Grammen als auch in 1 Pfunde zu 16 Unzen (= 7680 Granen) in Granen berechnet an. Bei der geringen Differenz zwischen dem specifischen Gewichte von reinem Wasser und demjenigen des untersuchten Mineralwassers kann man, ohne einen erheblichen Fehler zu begehen, die in 1 Liter enthaltene Menge der einzelnen Bestandtheile auch für 1000 Grm. Wasser gelten lassen.

Es sind enthalten:

A. *Gasförmige Bestandtheile:*

	In 1 Liter	In 1 Pfd. = 7680 Gran
Schwefelwasserstoff . .	0,00500 Grm.	0,03832 Gran
	= 3,38 C.C.	= 0,11 Cubikzoll
Freie Kohlensäure . .	0,18200 Grm.	1,39483 Gran
	= 95,03 C.C.	= 3,04 Cubikzoll **)

B. *Fixe Bestandtheile:*

a) In wägbarer Menge:

	In 1 Liter	In 1 Pfd. = 7680 Gran
Chlornatrium	0,01261 Grm.	0,09664 Gran
Schwefelsaures Natron	0,01896 „	0,14531 „
Schwefelsaures Kali	0,03439 „	0,26356 „
Schwefelsaures Ammonoxyd . .	0,00444 „	0,03403 „
Schwefelsaurer Kalk	0,88944 „	6,81658 „
Uebertrag	0,95984 Grm.	7,35612 Gran

*) Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass das zur quantitativen Bestimmung des Kalis hergestellte Kaliumplatinchlorid besonders auch auf Caesium und Rubidium mittelst der Spectralanalyse und dass der eisenhaltige Schlamm aus dem Brunnen auf Arsenik untersucht wurde. Aber es war nicht möglich, Spuren dieser Stoffe deutlich zu erkennen.

**) Die oben angegebenen Zahlen für das Volumen des Schwefelwasserstoff- und kohlensauren Gases sind berechnet für die Quellentemperatur (= + 8° C.) und 760^{mm} Barometerstand.

	In 1 Liter	In 1 Pfd. = 6780 Gran
Uebertrag	0,95984 Grm.	7,35612 Gran
Schwefelsaure Magnesia	0,84348 „	6,46435 „
Kohlensaures Eisenoxydul . . .	0,01535 „	0,11764 „
Kohlensaurer Kalk	0,31875 „	2,44287 „
Kohlensaure Magnesia	0,04355 „	0,33376 „
Thonerde	0,00104 „	0,00797 „
Kieselsäure	0,00118 „	0,00904 „
Organische humusartige Substanz	0,15638 „	1,19848 „
Summe der wägbaren fixen Bestandtheile	2,33957 Grm.	17,93023 Gran

b) In unwägbarer oder nicht genau wägbarer Menge:

Schwefelsaures Lithion,
Salpetersaures Kali,
Phosphorsaurer Kalk,
Kohlensaures Manganoxydul.

Das untersuchte Mineralwasser muss demnach zu den schwefelwasserstoffhaltigen Eisenwassern mit schwefelsauren und kohlensauren Salzen, worunter die schwefelsaure Magnesia, der schwefelsaure und kohlensaure Kalk vorherrschen, gezählt werden. Die darin vorhandene Menge kohlensauren Eisenoxyduls, in einem Pfunde nicht viel über $^1/_{10}$ Gran betragend, ist zwar nicht so gross als in manchen anderen Eisenwassern, aber immerhin gross genug, um, wie die Erfahrung hinlänglich gelehrt hat, bei gehörigem Gebrauche des Wassers eine heilkräftige Wirkung in mehreren Krankheiten auszuüben.

XXX.

Beiträge zur Kenntniss der Binitrophenylsäure.

Von

Hans Gruner.

Bekanntlich giebt die Phenylsäure drei Nitroderivate, welche sich durch folgende Eigenschaften leicht von einander unterscheiden lassen.

Die Mononitrophenylsäure ist die flüchtigste der drei Säuren. Man bereitet sie dadurch, dass man Phenylsäure mit wenig rauchender Salpetersäure und viel Wasser destillirt. Alle drei Nitrosäuren haben das Vermögen gemein organische Stoffe intensiv gelb zu färben.

Dagegen sind die Farben der Salze dieser Säuren ganz verschieden. Die Salze der Mononitrophenylsäure sind dunkelroth, die der Binitrophenylsäure meist orange und die der Trinitrophenylsäure (Pikrinsäure) gelb.

Während eine Lösung von Binitrophenylsäure durch Zink und Schwefelsäure schön roth gefärbt und durch Zusatz von Ammoniak grün wird, entfärbt sich durch diese Reduction die Pikrinsäure und giebt mit Ammoniak eine rothe Färbung. Auch der Geschmack ist bei allen drei Nitrosäuren ein ganz verschiedener. Die Mononitrophenylsäure schmeckt süss, der Geschmack der Binitrophenylsäure anfangs ganz indifferent, wird erst später bitterlich, ganz intensiv bitter hingegen ist der der Pikrinsäure.

Laurent's Verfahren, Binitrophenylsäure aus dem bei 150—200° übergehendem Producte des Steinkohlentheeröls durch Zusatz von Salpetersäure, Auskochen der gebildeten festen Substanz mit Wasser, Binden der daraus abgeschiedenen krystallinischen Masse an Ammoniak oder Kali und Abscheiden der Nitrophenylsäure durch wenig Salpetersäure, darzustellen, hat den Uebelstand, dass das Gemisch leicht übersteigt und die Säure von den anhängenden Harztheilen schwierig zu befreien ist. Schneller gelangt man zum Ziele, wenn eine sehr concentrirte wässerige Lösung reiner Phenyl-

säure allmählich und in kleinen Quantitäten so lange zu gewöhnlicher roher Salpetersäure (von etwa 1,4 spec. Gew.) unter fortwährendem Umschwenken gebracht wird, bis die Einwirkung auf die Säure nur noch schwach ist. Bei diesem Punkte scheidet sich in reichlicher Menge Binitrophenylsäure krystallinisch aus. Man befreit sie von der anhängenden Salpetersäure durch Waschen mit Wasser und krystallisirt wiederholt aus Alkohol und Wasser um. Oftmals erhält man nach längerem Stehen der Mutterlauge die Säure in gut ausgebildeten Krystallen. Während ich die Mono- und Trinitrophenylsäure aus Wasser und Alkohol meist in Nadeln von mehreren Zollen Länge erhielt, krystallisirte die Binitrophenylsäure aus Alkohol in dünnen schwach gelb gefärbten Tafeln oder Blättchen, aus Wasser in faserig blätterigen fast farblosen Massen.

Bei der Darstellung dieses Nitrokörpers ist es nicht, wie Laurent angiebt, nöthig, gewogene Mengen von Salpetersäure und Oel anzuwenden. Vermeidet man bei der Operation starke Erwärmung, so wird plötzliches Ueberschäumen, Entweichen von salpetriger Säure und Bildung von Trinitrophenylsäure vermieden.

Die Säure gab mit nascirendem Wasserstoff die charakteristischen Reactionen, eine tief rothe Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Ammoniak in Grün überging; ihr Geschmack anfangs ganz indifferent, wurde erst später bitterlich. Eine Beimengung von Pikrinsäure hätte sich sogleich durch einen intensiv bitteren, Mononitrophenylsäure durch einen süsslichen Geschmack bemerkbar gemacht. — Die Flüchtigkeit der Säure ist etwas grösser als die der Pikrinsäure, bei etwa 70° geht Säure fort. Auch mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig.

Die Schleimhäute werden durch sie sehr stark afficirt. Sie löst sich in der Siedehitze in 21 Theilen, bei 18° in 197 Th. und bei 0° in 7261 Th. Wasser*).

*) Die Löslichkeitsverhältnisse bestimmte ich durch Kochen einer überschüssigen Menge von Binitrophenylsäure mit Wasser, 24 Stunden langes Aussetzen und öfteres Umschütteln bei der angegebenen Temperatur, Abfiltriren und Wägen der beim Abdampfen einer bestimmten Menge von Flüssigkeit zurückbleibenden Säure.

Bei der grossen Flüchtigkeit der Mononitrophenylsäure war es mir nicht möglich analoge Löslichkeitsbestimmungen mit derselben vorzunehmen.

Die Elementaranalyse gab folgendes Resultat:

0,469 Grm. geschmolzener und im Exsiccator wohl getrockneter Säure gaben 0,674 Grm. CO_2 oder 0,183 Grm. C und 0,100 Grm. HO oder 0,011 Grm. H.

	Ber.	Gef.	Mittel von Laurent's Analysen
C_{12}	39,13 p.C.	39,19	39,19
H_4	2,18 „	2,36	2,30
N_2	15,21 „	—	17,76
O_{10}	43,48 „	—	42,75
	100,00 p.C.		100,00

Eine Stickstoffbestimmung wurde, da Kohlenstoff und Wasserstoff mit der berechneten Menge gut übereinstimmten, nicht vorgenommen.

Bei den nachstehenden Verbindungen wurde theils die Säure, theils die Base, theils der Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt. Da sich stets ein Aequivalent Säure mit einem Aequivalent Base verbindet und ferner eine directe Wasserbestimmung, ausser beim Silbersalz, durch Trocknen bei 100° ohne Verlust an Säure unmöglich ist, so berechnete ich bei dem Chinin-, Nickel- und Mangansalz das Wasser aus der Differenz.

15,916 Grm. der wässerigen Lösung in der Siedhitze hinterliessen 0,756 Grm. Binitrophenylsäure.

101,600 Grm. der Lösung bei 18° 0,515 Grm. trockener Säure.

94,393 Grm. der Lösung, welche 24 Stunden in Eis gestanden, gaben 0,013 Säure.

Bei dieser Gelegenheit will ich zugleich die von mir gefundenen sehr verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse des bi- und trinitrophenylsauren Kalis anführen:

	Binitrophenylsaures Kali lösen sich	Trinitrophenylsaures Kali
bei 0° in	58 Th.	440 Th. HO
„ 20° „	19 „	273 „ „

Binitrophenylsaures Silberoxyd,

$$AgO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2NO_4\end{matrix}\right\}O + HO,$$

wird erhalten durch Zersetzung von kohlensaurem Silberoxyd mit Binitrophenylsäure. Beim Umkrystallisiren zersetzt sich das Salz theilweise, es tritt freie Säure auf und die Lösung schwärzt sich in Folge von ausgeschiedenem metallischen Silber. Ist dem Salze freie Säure beigemengt, so trennt man diese durch partielles Auskrystallisiren. Zuerst scheidet sich die schwerer lösliche Binitrophenylsäure aus, darnach die Verbindung in kleinen mikroskopischen Nadeln, hierauf längere äusserst feine orangeroth gefärbte Nadeln, die jedoch wenig beständig sind, da sie sich auf dem Filter wieder in mikroskopische Nadeln metamorphosiren. In langen gelben glänzenden Nadeln wird das Salz erhalten durch Mischen verdünnter Lösungen von binitrophenylsaurem Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd und Verdunstenlassen. Die Krystalle schwärzen sich am Licht, sind in Wasser und Alkohol ziemlich schwer, nicht in Aether löslich, werden beim Erwärmen auf dem Platinblech roth und explodiren bei stärkerem Erhitzen sehr heftig. Bei 100° geht das Krystallwasser fort.

0,512 Grm. verloren bei 100° 0,018 Grm. Wasser und gaben 0,241 Grm. Chlorsilber. Diese entsprechen 0,194 Grm. oder 37,89 p.C. Silberoxyd. Mit diesen müssen sich 0,292 Grm. oder 37,03 p.C. Binitrophenylsäure verbunden haben. Da 0,018 Grm. Wasser 3,51 p.C. entsprechen, so ist das Verhältniss 1 : 1 : 1. Das Silbersalz enthält also ein Aequivalent Wasser.

Binitrophenylsaures Quecksilberoxyd

habe ich ebenfalls leicht durch Wechselzersetzung von binitrophenylsaurem Kali und Quecksilberchlorid in kleinen gelben glänzenden Nadeln erhalten. Das Salz ist ungemein schwer in Wasser löslich.

Binitrophenylsaures Eisenoxydul

wird leicht durch Wechselzersetzung von schwefelsaurem Eisenoxydul und binitrophenylsaurem Kali oder Ammoniak

in schönen grünen Farrenkraut ähnlichen Blättern von oft beträchtlicher Grösse erhalten. Das Salz ist ziemlich leicht in Wasser löslich. Die Analyse musste wegen der leichten Umwandlung des Oxyduls in Oxyd unterbleiben.

Binitrophenylsaures Nickeloxydul,

$$NiO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2NO_4\end{matrix}\right\}O+8HO.$$

Wird Binitrophenylsäure mit sehr fein zertheiltem Nickeloxydulhydrat (durch Kochen einer ammoniakalischen Lösung von Nickelchlorür mit vielem Wasser erhalten) zum Sieden erhitzt, so scheidet sich diese Verbindung in schönen grünen Nadeln aus, die sich jedoch beim öfteren Umkrystallisiren zersetzen.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt mit 8 Aeq. Wasser.

0,744 Grm. gaben 0,099 Grm. oder 13,30 p.C. Nickeloxydul. Mit diesen haben sich 0,462 Grm. oder 62,09 p.C. Säure und 0,183 Grm. oder 24,56 p.C. Wasser verbunden.

Binitrophenylsaures Manganoxydul,

$$MnO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2NO_4\end{matrix}\right\}O+5HO,$$

bildet sich leicht durch Zersetzen von kohlensaurem Manganoxydul und Binitrophenylsäure. Es krystallisirt in langen rosafarbenen Nadeln, die ähnlich dem Barytsalz zu grossen Büscheln vereinigt sind und ist in Wasser sehr leicht löslich.

1,229 Grm. des Salzes in wenig Wasser gelöst, mit Schwefelsäure versetzt, abgedampft, mit etwas Aether übergossen (zur Vermeidung von Explosion), wieder mit etwas Schwefelsäure geglüht, gaben 0,362 Grm. schwefelsaures Manganoxydul. Diesen entsprechen 0,170 Grm. oder 13,83 p.C. Manganoxydul. Mit diesen haben sich 0,838 Grm. oder 68,18 p.C. Säure und 0,221 Grm. oder 17,98 p.C. Wasser verbunden.

Demnach krystallisirt das Salz mit 5 Aeq. Wasser.

Binitrophenylsaures Chinin,

$$C_{40}H_{24}N_2O_4 \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2NO_4\end{matrix}\right\}O + 6HO.$$

Dieses Salz scheidet sich in orangefarbenen zu grossen Büscheln vereinigten langen Nadeln aus einer concentrirten siedend heissen alkoholischen Lösung von Binitrophenylsäure und Chinin ab. Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser, aus dem es sich in hellgelben dünnen blätterigen Massen ausscheidet, ganz unlöslich in Aether. Erhitzt, röthet es sich und brennt dann ruhig bei noch höherer Temperatur ab.

0,311 Grm. der aus Alkohol krystallisirten Verbindung gaben 0,420 Grm. Chiniumplatinchlorid *), diese entsprechen 0,184 Grm. oder 59,16 p.C. Chinin. Verbindet sich ein Aequivalent Binitrophenylsäure mit einem Aequivalent Chinin, so müssen in dem Salze 0,099 Grm. oder 31,83 p.C. Säure und 0,028 Grm. oder 9 p.C. Wasser enthalten sein. Daraus resultirt das Verhältniss 1 : 1 : 6.

Demnach enthält das Salz 6 Aeq. Wasser.

Binitrophenylsaures Aethyloxyd

(Dinitrophenetol. Dinitrosalithol),

$$C_4H_5O \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2NO_4\end{matrix}\right\}O,$$

stellte ich durch Wechselzersetzung des binitrophenylsauren Silberoxyds mit Jodäthyl dar. Das Silbersalz wird mit überschüssigem Jodäthyl übergossen, erwärmt, das überschüssige Jodäthyl abdestillirt und aus dem Rückstand mit kochendem Alkohol der binitrophenylsaure Aether ausgezogen. Jodsilber bleibt zurück. Durch Waschen mit Wasser und mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den Aether in langen fast farblosen Nadeln. Diese schwärzen sich am Licht und lösen sich etwas in Wasser, Jodäthyl und Benzin.

*) Formel nach Liebig: $C_{40}H_{24}N_2O_4 + 2ClH + 2Cl_2Pt$.

Binitrophenylsaures Methyloxyd
(Dinitranisol. Cahours),

$$C_2H_3O.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2NO_4\end{matrix}\right\}O,$$

erhielt ich ganz analog dem vorhergehenden Verfahren, durch Wechselzersetzung des binitrophenylsauren Silberoxyds mit Jodmethyl in langen sehr feinen Nadeln mit schwachem Stich ins Gelbliche.

Binitrophenylsaures Amyloxyd,

$$C_{10}H_{11}O.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2NO_4\end{matrix}\right\}O,$$

Zur Darstellung dieses Aethers versetzte ich Jodamyl mit einem Ueberschusse von binitrophenylsaurem Silberoxyd. Nach Zusatz von Alkohol destillirte ich ab und fällte aus dem Destillat durch Wasser den entsprechenden Aether als schweres farbloses Oel.

Binitrophenylsauren Harnstoff

versuchte ich darzustellen durch Mischen erwärmter alkoholischer Lösungen der Säure und Harnstoff, erhielt jedoch nur undeutlich krystallisirte Massen. Trotz wiederholtem Umkrystallisiren gelang es nicht, ein reines Product zu erhalten. Die Analyse zeigte einen zu grossen Kohlenstoffgehalt, während die Wasserstoffbestimmung zu gering ausfiel.

Ich erhielt 37,99 p.C. Kohlenstoff und 2,6 p.C. Wasserstoff. Die Rechnung verlangt 35,78 p.C. Kohlenstoff und 2,9 p.C. Wasserstoff.

Binitrophenylsäure und Naphtalin,

$$C_{20}H_8.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2NO_4\end{matrix}\right\}O.$$

Diese Verbindung wird durch Zusammenbringen erwärmter alkoholischer Lösungen von Binitrophenylsäure und Naphtalin in schönen gelben Nadeln erhalten, oder auch sehr schön aus Lösungen der Säure und Naphthalin in Benzol. Die Verbindung ist in Aether löslich und krystallisirt aus siedend heissem Wasser in mikroskopischen farblosen Nadeln,

die sich beim längeren Kochen mit Wasser zersetzen, Naphthalin entweicht und das Wasser löst die Säure.

Bei der Analyse bestimmte ich die Binitrophenylsäure als Ammoniaksalz und verwandte dazu die aus erwärmter alkoholischer Lösung gewonnene Verbindung. Durch gelindes*) Digeriren von 1,500 Grm. der Krystalle mit verdünntem Ammoniak und langsamem Abdampfen der Flüssigkeit erhielt ich 0,962 Grm. binitrophenylsaures Ammoniak, während das Naphthalin entwich. Diese entsprechen 0,832 Grm. oder 55,47 p.C. Binitrophenylsäure.

Demnach wird als Formel für die Verbindung $C_{20}H_8 . C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2NO_4\end{matrix}\right\}O$ zu schreiben sein.

	Ber.	Gef.
Naphthalin	42,24	—
Binitrophenylsäure . . .	57,76	55,47
	100,00	

XXXI.

Zur Bestimmung der salpetrigen Säure durch übermangansaures Kali.

Von

W. Kubel.

Die Bestimmung der salpetrigen Säure nach Feldhaus**) leidet an dem Uebelstande, dass gegen Ende der Operation die Oxydation der salpetrigen Säure sehr langsam fortschreitet, die Chamäleonlösung daher nur ganz allmählich entfärbt wird, was zur Folge hat, dass man häufig glaubt, die Bestimmung beendet zu haben, während nach längerem Stehen eine nochmalige Entfärbung eintritt. Bei verdünnter Lösung von salpetrigsauren Salzen, welche geringe Mengen organischer Substanzen enthalten, wie z. B. manche Brunnenwässer, ist die Methode von Feldhaus gänzlich unbrauchbar, weil auch die organischen Substanzen bei der langen

*) Das binitrophenylsaure Ammoniak ist in höherer Temperatur mit den Wasserdämpfen flüchtig.

**) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chemie. 1. Jahrg. S. 426.

Dauer der Bestimmung entfärbend auf die Chamäleonlösung wirken, die beendete Oxydation der salpetrigen Säure desshalb gar nicht mit Sicherheit festzustellen ist, worauf auch Feldhaus in seiner Abhandlung aufmerksam macht.

Um die Dauer der Bestimmung zu verkürzen und mit Sicherheit die beendete Oxydation der salpetrigen Säure bestimmen zu können, auch bei Vorhandensein solch geringer Mengen organischer Substanzen, wie sie in Brunnenwässern vorkommen, habe ich die Bestimmungsmethode mit Erfolg in folgender Weise abgeändert.

Die neutrale oder alkalische Lösung des salpetrigsauren Salzes wird mit Chamäleonlösung in solcher Menge versetzt, dass nach Oxydation der salpetrigen Säure jedenfalls noch ein Ueberschuss davon vorhanden ist, dann mit verdünnter Schwefelsäure die Lösung stark angesäuert, zu der noch roth gefärbten Flüssigkeit von einer der Chamäleonlösung entsprechend verdünnten Eisenoxydullösung 5 bis 10 bis 15 u. s. f. C.C. zugesetzt, bis Entfärbung eingetreten ist und schliesslich bis zur schwachen Röthung mit Chamäleon titrirt. Von der verbrauchten Menge der Chamäleonlösung ist die Menge abzurechnen, welche die zugesetzte Eisenoxydullösung zur Oxydation erfordert, aus dem Reste berechnet sich dann die Menge der vorhandenen salpetrigen Säure. Die Methode giebt bei concentrirten und verdünnten Lösungen von salpetrigsauren Salzen ausserordentlich scharfe Resultate und die Bestimmung ist so rasch beendet, dass geringe Mengen organischer Substanzen ohne wesentlichen Einfluss sind; die nach Zusatz der Eisenlösung durch zugefügte Chamäleonlösung eintretende erste stehenbleibende Röthung ist entscheidend, sind organische Substanzen vorhanden, so verschwindet dieselbe nach einiger Zeit wieder.

Sehr verdünnte Lösungen müssen beim Titriren eine Temperatur von etwa 18 bis 22° C. haben, bei niederer Temperatur wird die Wirkung des Chamäleons auf die frei gemachte salpetrige Säure verlangsamt.

Schon Saint-Gilles*), welcher zuerst die Bestimmung

*) Dies. Journ. **73**, 473.

der salpetrigen Säure mit Chamäleon vorschlug, macht darauf aufmerksam, dass das Ende der Reaction nicht gut zu erkennen sei, wenn das Mangansalz tropfenweise zur salpetrigen Säure gebracht würde, weil die Entfärbung gegen die Grenze hin langsamer eintrete. Derselbe lässt daher die angesäuerte Lösung des salpetrigsauren Salzes mit einem Ueberschuss von Chamäleon versetzen, dann eine Eisenoxydullösung zufügen u. s. w. Wie man sieht, unterscheidet sich das Verfahren von Saint-Gilles von dem meinigen nur dadurch, dass ich die Chamäleonlösung zu der neutralen oder alkalischen Lösung des salpetrigsauren Salzes setze und dann erst ansäuere, wodurch jeder Verlust von salpetriger Säure vermieden wird, da die in Freiheit gesetzte Säure sogleich mit überschüssigem Chamäleon zusammentrifft.

In Fällen, wo man den Gehalt einer Lösung an salpetriger Säure auch nicht annähernd kennt, daher im Zweifel sein kann, wie viel Chamäleonlösung zuzusetzen ist, um nach dem Ansäuern und beendeter Oxydation der salpetrigen Säure noch einen grösseren Ueberschuss davon in der Flüssigkeit zu haben, kann es zweckmässig sein, die Bestimmung zuerst nach Saint-Gilles Methode, eine zweite nach oben vorgeschriebener zu machen.

I. Bestimmung der salpetrigen Säure in stark verdünnten Lösungen.

Die dazu verwandte Chamäleonlösung wurde mit einer Lösung von Eisenoxyduldoppelsalz gestellt, welche im Liter 2,476 Grm. des Salzes enthielt. 10 C.C. dieser Lösung (entsprechend 0,003537 Eisen) mit Wasser zu etwa 100 C.C. verdünnt, erforderten 8,8 — 8,9 — 9,0 — 8,7 — 8,8 C.C. der Chamäleonlösung bis zur Röthung; zu gleich starker Röthung von 100 C.C. angesäuertem reinen Wasser wurden verbraucht 0,3 — 0,4 — 0,4 C.C. Chamäleonlösung; 8,4 C.C. derselben entsprechen daher 10 C.C. der Eisenlösung oder 0,0012 Grm. salpetriger Säure, 1 C.C. = 0,000143 Grm. salpetriger Säure. Zur Prüfung wurden [1]) 0,117 Grm. Silbernitrit in warmem Wasser gelöst, durch Kochsalz zersetzt und die Lösung, ohne vom Chlorsilber abzufiltriren, zu 200 C.C. verdünnt.

10 C.C. dieser Lösung, welche 0,00144 Grm. salpetrige

Säure enthalten, wurden annähernd zu 100 C.C. verdünnt, etwa 12 C.C. Chamäleonlösung zugefügt, dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, 10 C.C. Eisenoxydullösung von obiger Concentration zugesetzt, wodurch Entfärbung eintrat und dann zu Ende titrirt.

Bei wiederholten Versuchen, bei denen die anfangs zugesetzte Menge Chamäleon zwischen 12 und 18 C.C. schwankte, wurden gebraucht 18,8 — 19,2 — 18,6 — 18,8 — 18,8 C.C. Chamäleonlösung bei einem Verbrauch von 10 C.C. Eisenlösung, es sind demnach verwandt zur Oxydation der salpetrigen Säure 18,8 — 8,8 = 10 C.C. Chamäleonlösung, denen 0,00143 Grm. salpetrige Säure entsprechen.

2) 0,132 Grm. Silbernitrit wurden wie oben angegeben zu 200 C.C. gelöst.

10 C.C. der Lösung zu 100 C.C. verdünnt, gebrauchten bei 10 C.C. Eisenlösung (bei 15° C.) 19,9 — 19,8 C.C. Chamäleonlösung, die verdünnte Lösung auf 22° C. erwärmt, 20,3 — 20,4 C.C. Dem Verbrauche von 19,9 C.C. Chamäleonlösung entsprechen (19,9 — 8,8 = 11,1 × 0,000143) 0,00158 Grm. salpetrige Säure, dem Verbrauche von 20,4 C.C. 0,00165 Grm., verlangt wurden 0,00162 Grm. salpetrige Säure.

Wurden 10 C.C. obiger Lösung zu 100 C.C. verdünnt und dann bis auf 10° C. abgekühlt, so zeigte sich unter sonst gleichen Verhältnissen die erste stehen bleibende Röthung bei einem Verbrauch von 18,7 — 18,8 — 19,0 C.C. Chamäleonlösung, dieselbe verschwand jedoch nach einiger Zeit wieder.

Bei obigen Versuchen wurde auch ein Brunnenwasser, welches 6,2 Theile organischer Substanz in 100,000 Theilen enthielt, zur Verdünnung der Nitritlösung verwandt, ohne Benachtheiligung des Resultats.

II. Bestimmung der salpetrigen Säure in concentrirteren Lösungen.

Von der benutzten Chamäleonlösung erforderten zur Oxydation 0,700 Grm. Eisenoxyduldoppelsalz 10,8 C.C., 1,400 Grm. Doppelsalz 21,5 C.C., 1 C.C. Chamäleonlösung entspricht daher 0,0093 Grm. Eisen und 0,00315 Grm. salpetriger Säure. 30 C.C. der gebrauchten Eisenoxydullösung (etwa 1,5 Grm.

Eisenvitriol mit Wasser und Schwefelsäure zu 100 C.C. gelöst) erforderten 12,5 C.C. Chamäleonlösung.

1) 0,300 Grm. Silbernitrit gelöst, durch Kochsalz zersetzt und die Lösung zu etwa 100 C.C. verdünnt, erforderten bei 30 C.C. Eisenlösung 35,9 C.C. Chamäleonlösung (etwa 30 C.C. derselben wurden vor dem Ansäuern zu der Nitritlösung gesetzt), es waren demnach 35,9 — 12,5 = 23,4 C.C. derselben zur Oxydation der salpetrigen Säure verwandt, denen 0,0737 Grm. salpetrige Säure entsprechen (statt 0,074 Grm.).

2) 0,354 Grm. Silbernitrit erhielten bei 15 C.C. Eisenlösung 34,0 C.C. Chamäleonlösung, zur Oxydation der salpetrigen Säure waren demnach verwandt 34,0 — 6,25 = 27,75 C.C. Chamäleonlösung, denen 0,0874 Grm. salpetrige Säure entsprechen (statt 0,0873 Grm.).

XXXII.

Ueber die Löslichkeit einiger Erd- und Metallcarbonate in kohlensäurehaltigem Wasser.

Von

Prof. Dr. **Rudolf Wagner.**

Bei Gelegenheit der Prüfung einiger in den letzten Jahren vorgeschlagenen Sodafabrikationsmethoden war es mir von Interesse, den Grad der Löslichkeit mehrerer Erd- und Metallcarbonate in kohlensäurehaltigem Wasser *unter Druck* zu erfahren. Die in dieser Richtung von mir (unter gütiger Mitwirkung des Directors der hiesigen Fabrik künstlicher Mineralwasser, Herrn Mohr, dem ich bei dieser Gelegenheit meinen besten Dank abstatte) angestellten Versuche — die Literatur bietet, wenn man von Lassaigne's Arbeit *) absieht, nichts Brauchbares dar, selbst G. Bischof's Lehrbuch der physikalischen und chemischen Geologie enthält nichts — führten zu folgenden Resultaten.

1) *Kohlensaurer Baryt.* Chlorbaryum wurde in wässeriger Lösung mit kohlensaurem Ammoniak in der Siedehitze ge-

*) Dies. Journ. 44, 247.

fällt, der Niederschlag von kohlensaurem Baryt nach sorgfältigem Auswaschen in destillirtem Wasser suspendirt und diese Flüssigkeit unter einem Druck von mindestens sechs Atmosphären mit luftfreiem Kohlensäuregas gesättigt. Die mehrere Wochen lang in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrte Flüssigkeit, in der noch grosse Mengen von Barytcarbonat ungelöst sich befanden, wurde filtrirt und das Filtrat der Untersuchung unterworfen. Die klare Flüssigkeit trübt sich beim Erhitzen bis zum Sieden unter Kohlensäureabgabe und setzt bei längere Zeit fortgesetztem Sieden allen Baryt als krystallinisches Barytcarbonat (in Form von Witherit) ab. In der von diesem Krystallpulver abfiltrirten Flüssigkeit lässt sich kein Baryt mehr nachweisen. Der krystallinische kohlensaure Baryt, wenn er durch Zersetzung des Bicarbonats sich ausscheidet, scheint daher in Wasser so gut wie unlöslich zu sein, während der durch Fällung erhaltene Niederschlag von Barytcarbonat nach den Versuchen von Fresenius*) in 14137 Th. kaltem und in 15431 Th. siedendem Wasser sich löst.

Aus der kohlensauren Lösung des kohlensauren Baryts schied sich beim freiwilligen Verdunsten an der Luft mit der Zeit ein weisser schwerer Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop als ein Gemenge von Witherit und amorphem Barytcarbonat sich erwies. Ein Barytbicarbonat im festen Zustande liess sich nicht darstellen. Ob das von Boussingault erhaltene Barytsesquicarbonat von der Formel $\left.\begin{matrix} H_2 \\ Ba_4 \\ 3CO \end{matrix}\right\} O_6$ (Rammelsberg'sche Bezeichnungsweise) wirklich existirt, wollen wir dahin gestellt sein lassen. Nach meinen Versuchen bildet sich, wenn man eine sehr verdünnte Lösung von Chlorbaryum mit Natronsesquicarbonat fällt, stets ein Niederschlag von Barytmonocarbonat, während Bicarbonat in Lösung bleibt. Auch beim langsamen Erhitzen einer verdünnten Lösung von Barytbicarbonat geht letztere Verbindung sofort in einfach kohlensaures Salz über. Die Annahme von Lassaigne, dass beim Auflösen von kohlensaurem Baryt in

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **59**, 122.

kohlensäurehaltigem Wasser sechsfach kohlensaurer Baryt sich bilde, ist durch keinen Versuch gerechtfertigt.

Was die Löslichkeitsverhältnisse des kohlensauren Baryts in kohlensäurehaltigem Wasser betrifft, so zeigen die von früheren Beobachtern und Analytikern gefundenen Resultate keine Uebereinstimmung. Nach Lassaigne*) wird bei 10° C. 1 Th. Barytcarbonat von 588 Th. kohlensäurehaltigem Wasser aufgenommen, während nach den Versuchen von Bineau**) 1267 Th. kohlensaures Wasser dazu gehören. Bei meinen Versuchen fand sich, dass 1 Th. kohlensauren Baryts unter einem Druck von 4—6 Atmosphären sich in 132,3 Th. kohlensäurehaltigem Wasser löst und dann auch bei gewöhnlichem Luftdrucke gelöst bleibt. Denn 100 C.C. der vom überschüssigen Barytcarbonat abfiltrirten Flüssigkeit ergaben beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure 0,874 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,739 Grm. oder 0,75 p.C. $BaCO_3$. 1 Liter der kohlensauren Barytlösung giebt beim Kochen 7,25 Grm. chemisch reines Barytcarbonat.

2) *Kohlensaures Kupfer.* Der in Kupfervitriollösung mit kohlensaurem Natron entstehende Niederschlag wurde, nach dem Auswaschen, mit Wasser und Kohlensäuregas unter denselben Bedingungen behandelt, wie oben die Barytflüssigkeit. Die Lösung erschien nach dem Filtriren grünlich und gab beim Erhitzen bis zum Sieden einen grünen amorphen Niederschlag von kohlensaurem Kupferhydroxyd. Das im Ueberschusse angewendete Kupfercarbonat war in krystallinisches schön grünes Malachitpulver übergegangen.

Zum Zwecke der Bestimmung des aufgenommenen Kupfercarbonats wurden 500 C.C. des Filtrats bis zum Sieden erhitzt und einige Zeit lang im Kochen erhalten, dann mit so viel Salzsäure versetzt, um die ausgeschiedene Kupferverbindung wieder aufzulösen, die Lösung mit Jodkalium versetzt und das ausgeschiedene Jod mit normalem Natronhyposulfit (nach der Methode von de Haen***) gemessen, wobei jedoch die Stärkelösung weggelassen und die Beendigung der Probe

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **68**, 253 und dies. Journ. **44**, 218.

**) G. Bischof, Geologie, 2. Aufl. 1864. Bd. II, p. 135.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. **91**, 237.

einfach durch die Entfärbung der Flüssigkeit erkannt wurde. Obige 500 C.C. Kupferlösung brauchten zum Farbloswerden 10 C.C. Hyposulfit, enthielten mithin 0,0633 Grm. Kupfer, 100 Grm. oder C.C. aber

0,01267 Grm. Cu oder
0,0215 „ $CuCO_3$.

1 Th. neutrales Kupfercarbonat braucht daher zur Lösung 4690 Th. kohlensaures Wasser. Lassaigne giebt an, dass das kohlensaure Kupferhydroxyd 3333 Th. Wasser, welches mit Kohlensäure gesättigt ist, zur Lösung erfordere.

3) *Kohlensaures Zink.* Der gut ausgewaschene Niederschlag aus Zinkvitriol und kohlensaurem Natron wurde mit kohlensaurem Wasser, wie oben angegeben, behandelt. Das Filtrat trübt sich sofort und giebt beim Erhitzen einen reichlichen Niederschlag von kohlensaurem Zinkhydroxyd. Beim freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit setzt sich ebenfalls eine amorphe Verbindung, kein Zinkspath, ab.

100 C.C. des Filtrats wurden bis zur Trockne abgedampft und der Rückstand geglüht. Es verblieben 0,322 Grm. ZnO, entsprechend 0,528 Grm. $ZnCO_3$.

1 Theil neutrales Zinkcarbonat erfordert zur Lösung folglich 188 Th. kohlensaures Wasser. Lassaigne giebt 1428 Th. an.

4) *Kohlensaures Eisen.* Eine Lösung von (überschüssigem) Spatheisenstein in kohlensäurehaltigem Wasser war nach dem Filtriren farblos und wurde beim Erhitzen bis zum Kochen schwarz und fast undurchsichtig, einen schwarzen amorphen Niederschlag bildend.

100 C.C. Flüssigkeit zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salpetersäure befeuchtet und geglüht gaben 0,152 Grm. Eisenoxyd, entsprechend 0,0725 p.C. $FeCO_3$.

1 Th. Eisencarbonat braucht zu seiner Lösung 1380 Th. kohlensaures Wasser.

5) *Kohlensaures Mangan.* Das Product der Behandlung von gefälltem Mangancarbonat mit Kohlensäure und Wasser gab ein Filtrat, welches erst durch längeres Kochen eine weissliche Trübung zeigte, die nach ruhigem Stehen in einen *höchst geringen*, amorphen Niederschlag überging. Nach

Lassaigne löst sich 1 Th. Mangancarbonat in 2500 Th. kohlensäurehaltigem Wasser, nach meinen Versuchen ist das Löslichkeitsverhältniss ein weit geringeres.

6) *Kohlensaures Blei.* Käufliches Bleiweiss, höchst fein zerrieben und mit kohlensaurem Wasser unter Druck monatelang digerirt, gab ein Filtrat, in welchem Schwefelwasserstoffwasser erst nach mehreren Tagen einen wahrnehmbaren Niederschlag von Bleisulfuret hervorrief. Basisches Bleicarbonat (aus essigsaurem Blei und kohlensaurem Natron gefällt und gut ausgewaschen) gab auf gleiche Weise behandelt in 500 C.C. des Filtrats 0,224 Grm. PbS, entsprechend 0,195 Grm. oder 0,039 p.C. Blei. Ein Liter solchen Wassers enthält mithin 0,39 Grm. Blei.

7) *Kohlensaure Magnesia.* Die Löslichkeitsverhältnisse des Magnesiacarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser unter Druck sind noch wenig bekannt, obgleich auf der Löslichkeit der kohlensauren Magnesia in solchem Wasser zu Bicarbonat mehrere interessante Reactionen beruhen, so z. B. die der von F. Findeisen*) zuerst vorgeschlagenen Bereitung von kohlensaurer Magnesia aus geglühten Dolomiten, ferner die des von W. Weldon**) empfohlenen Verfahrens der Fabrikation von Soda aus Chlornatrium. Findeisen's Methode der Darstellung von kohlensaurer Magnesia durch Zersetzen einer Lösung von Bicarbonat entweder durch Erhitzen derselben oder auch durch Digeriren mit gebrannter Magnesia ist ziemlich gleichbedeutend mit dem Patent von Pattinson, über welches A. W. Hofmann***) und E. Kopp†) Mittheilungen gemacht haben. Die chemische Reinheit des so erhaltenen Präparats und die aussergewöhnlich voluminöse Beschaffenheit desselben haben die Veranlassung gegeben, dass auch in Deutschland die kohlensaure Magnesia nach Pattinson-Findeisen's Verfahren dargestellt wird, so u. a. in der Fabrik chemischer Producte von Herrn Gottlieb Merkel in Nürnberg, der als Rohmaterial seiner Magnesiapräparate (die

*) Jahresber. der chem. Technologie, 1860, p. 255.

**) Jahresber. der chem. Technologie, 1866, p. 125.

***) A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863, p. 34.

†) Chem. News 1863, p. 125; Répert. de chimie appl. 1863, p. 432.

auf der heurigen Pariser Ausstellung auf dem Champ de Mars den ungetheilten Beifall der 44. Juryclasse fanden) Dolomite des fränkischen Jura anwendet. W. Weldon's Vorschläge der directen Darstellung von Soda aus Kochsalz beruhen auf der Löslichkeit des Magnesiacarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser unter Druck und auf dem Umstande, dass eine Lösung von Magnesiabicarbonat mit Kochsalzlösung zusammengebracht, sich sofort umsetzt unter Bildung von sich abscheidendem Natronbicarbonat und gelöst bleibendem Chlormagnesium. Das durch Waschen mit kaltem Wasser von allem Chlormagnesium befreite Natronbicarbonat wird durch Erhitzen in Soda übergeführt, wobei die entweichende Kohlensäure von neuem zum Auflösen von Magnesia aus geglühten Dolomiten dient. Ueber die Ausführbarkeit dieses Verfahrens im Grossen behalte ich mir Mittheilungen an einer andern Stelle vor.

Was die Löslichkeitsverhältnisse der kohlensauren Magnesia in kohlensäurehaltigem Wasser betrifft, so erlaube ich mir einfach die Notizen mitzutheilen, welche ich der Güte des Herrn Gottl. Merkel in Nürnberg verdanke.

Bei einer Temperatur des Wassers von + 5° C. braucht 1 Th. kohlensaure Magnesia

bei	1	Atmosphäre	Kohlensäure-Druck	761	Theile	Wasser
„	2	„	„	744	„	„
„	3	„	„	134	„	„
„	4	„	„	110,7	„	„
„	5	„	„	110	„	„
„	6	„	„	76	„	„

zur Lösung. Es ergiebt sich aus vorstehender Tabelle, dass bei 3 und bei 6 Atmosphären Kohlensäuredruck eine ganz bedeutende Zunahme der Löslichkeit bemerkbar ist, während zwischen 4 und 5 Atmosphären fast gar kein Unterschied existirt. Herr G. Merkel hat ferner bei Versuchen im Kleinen wie beim Fabrikbetriebe gefunden, dass bei verschiedenen Temperaturen in proportionalem Verhältnisse der Absorptionsfähigkeit der Kohlensäure in Wasser, gleichgültig unter welchem Atmosphärendruck, die Löslichkeit der kohlensauren Magnesia zu- oder abnimmt

XXXIII.

Elementarzusammensetzung der thierischen Fette.

Da die bisher zu Grunde gelegten Chevreul'schen Annahmen für die Zusammensetzung der Fette anerkanntermassen jetzt nicht mehr genügen, um bei Untersuchungen über Ernährung der Thiere etc. richtige Calcule zu machen, so haben E. Schulze und A. Reinicke eine Anzahl Bauschanalysen des Fettes verschiedener Thiere angestellt (Ann. d. Chem. u. Pharm. **142**, 191).

Die Vff. untersuchten das Fett von mehreren Körperstellen auf Zusammensetzung und Schmelzpunkt und ermittelten, in welchem Verhältniss Wasser, Membran und Fett das Fettgewebe ausmacht. Zu diesem Zweck wurde letzteres, frei von Blut- und Fleischtheilen, frisch dem getödteten Thiere entnommen, getrocknet, zerschnitten, ausgeschmolzen, filtrirt, die rückständige Membran mit kochendem Aether erschöpft, das im Aether Gelöste mit dem anderen Fett vereint, bei 110° getrocknet und gewogen. Das dem mageren Fleisch eingelagerte Fett wurde nach dem Zerschneiden und Kochen mit Wasser mittelst Aether ausgezogen, und enthielt etwas Asche, während ersteres aschenfrei war.

Die zu analysirende Fettprobe wurde geschmolzen, durchgerührt und dann eine Probe geschöpft, in einem Glasschiffchen mit Kupferoxyd verschmolzen und in einem Strom Sauerstoff verbrannt.

Die Bestimmung des Schmelzpunkts geschah in der bekannten Weise in Capillarröhren und der Temperaturgrad, bei welchem völlige Durchsichtigkeit des Fettes eintrat, galt als Schmelzpunkt.

In Bezug auf die Detailangaben verweisen wir auf das Original. Das Resultat im Allgemeinen war folgendes.

Das *Hammelfett* besitzt den Schmelzpunkt 41 — 52,5°, der Erstarrungspunkt 24—43° und die mittlere Zusammensetzung

76,61 p.C. Kohlenstoff,
12,03 „ Wasserstoff,
11,36 „ Sauerstoff.

Das *Ochsenfett* hat Schmelzpunkt 41—50°, Erstarrungspunkt gewöhnlicher Zimmertemperatur — 36° und die Zusammensetzung

76,50 p.C. Kohlenstoff,
11,91 „ Wasserstoff,
11,59 „ Sauerstoff.

Das *Schweinefett* hat Schmelzpunkt 42,5—48°, Erstarrungspunkt gewöhnlicher Zimmertemperatur — 28° und die Zusammensetzung

76,54 p.C. Kohlenstoff,
11,94 „ Wasserstoff,
11,52 „ Sauerstoff.

Die mittlere Zusammensetzung der genannten 3 Fette ist etwa entsprechend der empirischen Formel $C_{106}H_{99}O_{12}$.

		Ber.
Kohlenstoff . . .	76,5	76,53
Wasserstoff . . .	12,0	11,91
Sauerstoff . . .	11,5	11,56

Die Differenzen zwischen der Zusammensetzung der von verschiedenen Körpertheilen entlehnten Fette sind sehr gering: etwa 0,5 p.C. C und 0,3 p.C. H, trotz alledem müssen, wie die beträchtlich abweichenden Schmelzpunkte zeigen, merkliche Unterschiede obwalten. Das Nierenfett ist im Allgemeinen das festeste, das von *Pannicuhs adip.* das leichtflüssigste.

Einfluss des Mästungszustandes konnte nicht mit Sicherheit wahrgenommen werden.

Der Wassergehalt des Fettgewebes steht in Abhängigkeit von dem Membrangehalt, mit welchem er steigt und fällt. Beim Hammel steht Wasser zu Membran = 5,8 : 1, beim Ochsen = 6,0 : 1, beim Schwein = 4,7 : 1. Das Gewebe des *Pannic. adip.* scheint stets reicher an Membran als die übrigen Gewebe.

Die Farbe der genannten Fette ist weiss bis gelblich.

Die Membranen bestehen aus einem in kochendem Wasser löslichen und einem unlöslichen Theile, ersterer liefert anscheinend Leim, ist also leimgebendes Gewebe, letzterer ist vielleicht elastisches Gewebe.

Im Anschluss an diese Untersuchungen haben die Vff. auch das Fett von Hund, Katze, Pferd und Mensch untersucht.

Das *Hundefett*, aus dem *Pannic. adip.* eines sehr fetten Hundes von 40° Schmelzpunkt und 26° Erstarrungspunkt hatte die Zusammensetzung

C	76,66
H	12,01
O	11,33

Das *Katzenfett*, von den Geweben und Därmen einer magern Katze extrahirt, schmolz bei 38°, erstarrte noch nicht bei Zimmertemperatur und hatte die Zusammensetzung

C	76,56
H	11,90
O	11,44

Kammfett vom Pferd, bei Zimmertemperatur fast ganz flüssig, hatte die Zusammensetzung

C	77,07
H	11,69
O	11,24

Menschenfett, a) von Nieren, gelblich, Schmelzpunkt 41°, im Zimmer weich; b) vom *Pannic. adip.* im Zimmer grösstentheils flüssig. Zusammensetzung

	a.	b.
C	76,44	76,80
H	11,94	11,94
O	11,62	11,26

Frisches *Butterfett*, frei von Caseïn, bei 110° getrocknet, schmolz bei 37° und bestand aus

C	75,63
H	11,87
O	12,50

XXXIV.

Synthese organischer Säuren mittels chloriger Säure.

Von

L. Carius.

(Auszug aus Ann. d. Chem. u. Pharm. **142**, 129.)

Durch die Einwirkung der wässerigen chlorigen Säure auf Benzol hat der Vff. eine Säure dargestellt, welche er *Trichlorphenomalsäure* nennt, weil sie vorläufig ihrer Constitution nach als das Trichlorsubstitut einer der Aepfelsäure homologen Säure sich zu erkennen giebt.

Zuerst wurde die Trichlorphenomalsäure durch Schütteln der chlorigen Säure mit Benzol gewonnen, der Vf. hat aber nachher gefunden, dass ihre Darstellung zweckmässiger und ergiebiger ist, wenn man 12 Th. reines Schwefelsäurehydrat mit 6 Th. Wasser verdünnt, mit 0,7—0,8 Th. reinen Benzols tüchtig durchschüttelt, dazu successiv 1,5 Th. chlorsaures Kali in sehr kleinen Antheilen hinzufügt und so lange schüttelt, bis das Salz gelöst ist. Man verhüte Erhitzung über 30°! Nach mehreren Tagen erwärmt man das Gefäss auf 60—70°, worauf sich das abgeschiedene saure Kalisulfat wieder löst und beim Erkalten krystallisiren würde, wenn man nicht die Flüssigkeit mit ihrem halben Volumen Wasser verdünnte. Schliesslich hebt man das aufschwimmende überschüssige Benzol ab, verdampft, zieht den braunen Rückstand mit Wasser aus, schüttelt letzteres mit Aether, und behandelt die wässerige unter dem Benzol gestandene Flüssigkeit ebenfalls mit Aether. Beide Aetherauszüge werden vom Aether befreit und im Vacuo verdampft, wobei aus einer zähen Masse Krystalle der neuen Säure anschiessen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird sie rein erhalten.

Ihre Zusammensetzung ist $\mathrm{C_6H_7Cl_3O_5} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C_6H_4Cl_3O_2}\\ \mathrm{H_3}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_3}$ und ihre Bildung erklärt sich so

$$\mathrm{C_6H_6 + 3(HClO_2) = C_6H_7Cl_3O_5 + H_2O}.$$

Sie bildet farblose monoklinische Blättchen oder aus Alkohol, Benzol oder Aether dicke Tafeln von 1,5 spec. Gew.

im geschmolzenen und wieder erstarrten Zustande, schmilzt bei 131—132° und giebt dabei Dämpfe von anscheinend unveränderter Säure aus. Vorsichtig erhitzt ist sie ohne Kohleabscheidung flüchtig, rasch erhitzt zersetzt sie sich bei 180°. In heissem Wasser löst sie sich leicht und färbt sich an der Luft röthlich, in Alkohol, Aether und Benzol ist sie auch leicht löslich. Die frische wässerige Lösung enthält keine Salzsäure, aber nach einiger Zeit findet man solche darin.

Ihre Salze, von denen das Blei- und Silbersalz weisse Niederschläge bilden, sind äusserst unbeständig und die anfangs neutrale Lösung derselben reagirt bald sauer und enthält Chlormetall. Barytwasser zersetzt die Lösung der Säure schnell und giebt eine neue Säure $C_6H_6O_6$, entsprechend der Gleichung

$$C_6H_7Cl_3O_5 + 6BaHO - 5H_2O = C_6H_3Ba_3O_6 + 3BaCl.$$

Durch Reductionsmittel (Zn, Sn und HCl oder HJ) geht die Säure entweder in die Verbindung $C_6H_{10}O_5$ oder bei heftiger Einwirkung in Bernsteinsäure über.

Durch Salpetersäure wird sie unter Bildung von Oxalsäure oxydirt, auch aus ammoniakalischem Silbernitrat scheidet sie Silber ab.

Bei der Darstellung der Trichlorphenomalsäure entstehen als Nebenproducte stets mehr oder weniger Oxalsäure, je nachdem die Operation vorsichtig geleitet wurde oder nicht, und eine amorphe chlorhaltige Säure, welche farblos und zerfliesslich ist, die Fällung der Eisenoxyd- und Kupferoxydsalze durch Alkalien verhindert, ammoniakalische Silberlösung reducirt und aus kalischer Kupferoxydlösung Kupferoxydul abscheidet. Nach der Analyse scheint sie isomer mit der Trichlorphenomalsäure zu sein. Endlich findet sich noch als Nebenproduct Chlorbenzol, C_6H_5Cl, ferner eine in gelben Blättchen krystallisirende Verbindung und eine dickflüssige Substanz, welche Chlorphenol sein könnte.

Die oben als Reductionsproduct erwähnte Säure $C_6H_{10}O_5$ (?), welche durch Einwirkung von Zink erhalten wurde, bildet eine farblose amorphe zerfliessliche Masse und ebenfalls nur amorphe Salze, daher die definitive Feststellung der Formel bis auf weiteres der Vf. sich vorbehält.

Phenakonsäure, $C_6H_6O_6$. So nennt der Vf. die durch Einwirkung des Barythydrats auf Trichlorphenomalsäure entstehende Säure. Man scheidet sie aus ihrem Barytsalz durch Schwefelsäure ab und krystallisirt sie aus Wasser. Sie enthält alsdann Krystallwasser, welches wahrscheinlich 1 Aeq. beträgt und bei 130° erst weggeht. Aus ihrer Isomerie mit der Aconitsäure ist der Name entlehnt.

Die Phenakonsäure krystallisirt in zarten Prismen, Nadeln und breiten Blättern, die verwittert kreideähnlich werden. Bei 200° sublimirt sie in vier- bis sechsseitigen Prismen, bei 220° zersetzt sie sich unter Wasserabgabe in eine neue Säure und Kohle. Sie löst sich in 148,7 Th. Wasser von 16,5°, ist in Lösung sehr beständig und enthält 4 vertretbare Wasserstoffatome, von denen 3 gewöhnlich durch Metalle ersetzt werden können. Ihr neutrales Ammon- oder Barytsalz fällt Eisenchlorid bräunlichgelb, Silbernitrat und Bleiacetat weiss, die freie Säure giebt keine Niederschläge.

Mit *Kali* bildet Phenakonsäure dreierlei Verbindungen, welche durch Zersetzung des Barytsalzes mit Kalisulfat zu bereiten sind. Unter diesen erhält man das zweifach saure $C_6H_5KO_6 + H_2O$ in schönen zwei- und eingliedrigen Prismen und Tafeln, die bei 130° sich bräunen, bei 200° schmelzen und saure Dämpfe aushauchen, indem kohlige Masse hinterbleibt.

Das *Ammonsalz* verliert beim Abdampfen Ammoniak und hinterlässt ein krystallinisches saures Salz.

Das *Kalksalz,* $C_6H_3Ca_3O_6 + 2H_2O$, krystallisirt in perlglänzenden Tafeln und Blättchen von der Form eines Briefcouverts, verliert sein Wasser zwischen 90 und 150° und löst sich leichter in Wasser als das Barytsalz.

Das *Barytsalz,* $C_6H_3Ba_3O_6 + 2H_2O$, bildet schöne perlglänzende Blätter, auch Säulen, die ihr Wasser bei 100—150° abgeben und erhitzt sich wie das Kali- und Kalksalz aufblähend zersetzen. Es löst sich schwer in kaltem und nicht viel leichter in heissem Wasser. Man erhält es bei der Darstellung der Phenakonsäure (s. oben) und reinigt es durch Umkrystallisiren.

Das *Kupfersalz* scheidet sich beim Verdampfen einer Lö-

sung von Kupferoxydhydrat in der Säure als grünes krystallinisches Pulver ab, $C_6H_3Cu_3O_6 + 2H_2O$.

Aus dem verdampften gummiartig gewordenen Filtrat davon fällt Alkohol einen Niederschlag, der sich nur theilweis in Wasser wieder löst. Der Rückstand ist ein grünes körniges Pulver, bei 130° aus $C_6H_2Cu_4O_6$ bestehend. — Aus einem Gemisch des Kalisalzes und Kupfersalzes in dem Verhältniss wie das Salz mit Cu und K hätte entstehen sollen, schieden sich schön blaue monoklinische Tafeln, $C_6H_3Cu_3O_6 + 2H_2O$, aus, ebenfalls schwer löslich in Wasser.

Das *Bleisalz* scheidet sich aus der Lösung des Kalksalzes, wenn sie mit der Hälfte des zur Zersetzung erforderlichen Quantums Bleizucker versetzt wird, nach einiger Zeit in glänzenden Tafeln und Säulen aus. Es ist wasserhaltig und besteht bei 120° getrocknet aus $C_6H_3Pb_3O_6$.

Das *Silbersalz*, analog wie das vorige gewonnen, scheidet sich in glänzenden Täfelchen und Prismen aus, amorph jedoch, wenn mit überschüssigem Silbernitrat gefällt wird. Bei 90° verliert es sein Krystallwasser und besteht aus $C_6H_3Ag_3O_6$, über 90° und wenn es mit Wasser gekocht wird, schwärzt es sich, in heissem Wasser löst es sich reichlich, in Essigsäure und Phenakonsäure leicht.

Der *phenakonsäure Aether*, aus dem Silbersalz mittelst Jodäthyl dargestellt, ist eine ölige unzersetzt destillirbare Flüssigkeit, $C_6H_3(C_2H_5)_3O_6$.

XXXV.

Ueber das Mesitylen (Mesitylol).

Durch die nachstehend angeführten Untersuchungen hat R. Fittig darzuthun versucht, dass dieser aus dem Aceton abgeleitete Kohlenwasserstoff in die Gruppe der aromatischen Verbindungen gehört und somit eines der sparsamen Verbindungsglieder zwischen der aromatischen und fetten Reihe bildet (Ann. d. Chem. u. Pharm. **141**, 129).

Obwohl seit lange bekannt, war das Mesitylen doch nur wenig untersucht und selbst seine Formel noch nicht unzwei-

felhaft angenommen, wogegen seine Homologie mit dem Benzol feststand. Der Siedepunkt ist nach dem Vf. 163° (Cahours 162—164°, Hofmann 155—160°, Kane 135,5°). Es ist wasserhell, leicht beweglich, stark lichtbrechend und riecht eigenthümlich, nicht benzolartig. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel C_9H_{12}, welche in der That schon von Cahours und Hofmann angenommen war.

Die Darstellung nahm der Vf. nach Kane's Vorschrift vor, indem er 2 Vol. wasserfreien Acetons mit 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure destillirte und das im Destillat oben aufschwimmende grünliche Oel einer wiederholten Rectification zuletzt über Natrium unterwarf, bis der Siedepunkt constant wurde. Die Ausbeute betrug $^1/_{15}$ des angewendeten Acetons.

Von den Derivaten des Mesitylens hat der Vf. theils schon bekannte, theils neu dargestellte untersucht.

Binitromesitylen, $C_9H_{10}(NO_2)_2$. Diese schon von Hofmann dargestellte Verbindung erhielt der Vf. durch Eintragen in stark abgekühlte rothe Salpetersäure und Zusatz von Wasser als weissen käsigen Niederschlag, der aus Alkohol in prächtigen Krystallen des rhombischen Systems (a : b = 1 : 0,5475) anschoss. Schmelzpunkt 86°. Leicht löslich in heissem, weniger in kaltem Alkohol.

Trinitromesitylen, $C_9H_9(NO_2)_3$, bildet sich bei Anwendung eines Gemisches von 1 Vol. rauchender Salpetersäure und 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure. Krystallisirt aus Alkohol in feinen farblosen Nadeln, aus Aceton in grossen glasglänzenden farblosen Prismen von 230—232° Schmelzpunkt. Sehr schwer in heissem, fast nicht in kaltem Alkohol löslich.

Mesitylendiamin, $C_9H_{10}(NH_2)_2$, entsteht beim Erhitzen des Binitromesitylens mit Zinn und Salzsäure. Wird nach Entfernung des Zinns durch Schwefelwasserstoff die Lösung mit Ammoniak versetzt, so sinkt ein farbloses Oel zu Boden, welches nachher krystallinisch erstarrt. Mehrmals aus Wasser umkrystallisirt, bildet es lange dünne Nadeln, die am Licht gelb oder röthlich werden, bei 90° schmelzen und fast unzersetzt sublimiren, sich in kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich leicht, in Alkohol und Aether sehr leicht lösen.

Die *salzsaure Verbindung,* $C_9H_{14}N_2,(HCl)_2$, krystallisirt in quadratischen Tafeln, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, fast nicht in Salzsäure von bestimmter Concentration. Mit Platinchlorid bildet sie kein Doppelsalz, zersetzt sich vielmehr damit nach einiger Zeit, indem die Lösung blutroth wird.

Das Nitrat ist ein farbloses in Wasser sehr leicht lösliches krystallinisches Salz.

Das *Sulfat,* $C_9H_{14}N_2 . SH_2O_4$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen breiten Blättern, die leicht verwittern und in Wasser sehr leicht sich lösen.

Das *Oxalat,* $C_9H_{14}N_2 . H_2C_2O_4$, ist schwer in Alkohol, leicht in Wasser löslich.

Das Nitromesitylenamin hat schon Maule unter dem Namen Nitromesidin beschrieben.

Binitromesitylenamin und *Nitromesitylendiamin* entstehen bei Behandlung des Trinitromesitylens mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalisch alkoholischer Flüssigkeit. Aus der eingedampften Masse zieht verdünnte kochende Salzsäure das letztere aus und hinterlässt das erstere, welches dann mit concentrirter Salzsäure ausgekocht wird.

Das Binitromesitylendiamin, $C_9H_9(NO_2)_2(NH_2)$, ist in Wasser nahezu unlöslich, in heissem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem wenig löslich. Es bildet schwefelgelbe, flüchtige Prismen von 193—194° Schmelzpunkt, die kaum basische Eigenschaften verrathen.

Das Nitromesitylendiamin, $C_9H_9(NO_2)(NH_2)_2$, löst sich schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether und bildet prachtvoll orangerothe durchsichtige sehr glänzende Blätter des monoklinischen Systems (a : b : c = 1,6248 : 1 : 0,4167). Schmelzpunkt 184°. Löst sich in Säuren und bildet leicht Salze, unter denen das salzsaure

$$C_9H_9(NO_2)(NH_2)_2 . 2HCl$$

in farblosen quadratischen Tafeln anschiesst und sich leicht in Wasser und Alkohol löst.

Mesitylenschwefelsäure, welche der Vf. entgegen Hofmann's Warnung mit erwärmter rauchender Schwefelsäure bereitete, scheidet sich beim Erkalten in farblosen Nadeln ab.

Aus wässeriger Lösung erhält man sie im Exsiccator als strahlig krystallinische Masse, die nicht leicht zerfliesst.

Ihr *Barytsalz*, $Ba\text{C}_9H_{11}S\Theta_3$, bildet farblose Blättchen (nicht Würfel), die leicht in heissem Wasser, weniger in kaltem sich lösen.

Das *Kalisalz*, $K\text{C}_9H_{11}S\Theta_3$, krystallisirt aus Alkohol in kugeligen Aggregaten und ist sehr leicht in Wasser löslich.

Mesitylensäure, $\text{C}_9H_{10}\Theta_2$, erhält man am sichersten durch Oxydation des Mesitylens mit verdünnter Salpetersäure, während die Behandlung mit Chromsäure fast nur Essigsäure, ein weiteres Oxydationsproduct der Mesitylensäure, liefert. Man behandelt in einem mit aufrechtem Kühler versehenen Apparat das Mesitylen mit einem Gemisch von 2 Vol. Wasser und 1 Vol. roher Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. und destillirt nachher mit Wasserzusatz ab, wobei die neue Säure mit übergeht. Nach vorgängiger Reinigung scheidet man sie aus ihrer Natronverbindung durch Salzsäure ab und krystallisirt sie aus Alkohol um. Sie löst sich in kaltem Wasser äusserst wenig, in heissem leichter, in Alkohol äusserst leicht und bildet feine Nadeln oder schöne monoklinische Krystalle. Schmelzpunkt 166°. Unzersetzt sublimirbar.

Das *Kalksalz*, $(Ca\text{C}_9H_9\Theta_2)_4 + H_2\Theta$. Farblose Krystallkrusten, ebenso leicht in kaltem wie in heissem Wasser löslich, verlieren ihr Wasser im Exsiccator nur langsam.

Das *Barytsalz*, $Ba\text{C}_9H_9\Theta_2$. Grosse seidenglänzende Prismen, leichter in heissem Wasser löslich, als in kaltem.

Das *Natronsalz*, $Na\text{C}_9H_9\Theta_2$, undeutlich krystallinisch aus Wasser, strahlig krystallinisch aus Alkohol. Nicht zerfliesslich, aber sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Das *Silbersalz*, $Ag\text{C}_9H_9\Theta_2$. Feine glänzende Nadeln, sehr schwer in siedendem Wasser löslich, lichtbeständig.

Das *Eisenoxydsalz* bildet einen röthlich gelben amorphen Niederschlag, das *Kupfersalz* einen hellblauen, das *Bleisalz* einen weissen, in viel heissem Wasser löslichen und dann in Nadeln krystallisirenden.

Nitromesitylensäure, $\text{C}_9H_8(N\Theta_2)\Theta_2$, bildet sich beim Eintragen der Mesitylensäure in rauchende Salpetersäure. Zusatz von Wasser scheidet sie fast ganz rein ab. Kleine farblose

Krystalle, die sich in Wasser nur sehr wenig lösen, in Alkohol leichter. Schmelzpunkt 218°. Unzersetzt in schönen Nadeln sublimirbar.

Das *Barytsalz*, $Ba\text{C}_9H_8(N\Theta_2)\Theta_2 + 3H_2\Theta$. Halbkugelförmige Warzen bei langsamer Ausscheidung, hellgelbes Pulver krystallinisch mit $H_2\Theta$ bei Ausscheidung aus heiss gesättigter Lösung. Ziemlich schwer in Wasser löslich.

Das *Kalksalz*, $Ca\text{C}_9H_8(N\Theta_2)\Theta_2$, gleicht dem mesitylensauren Kalk.

Das Silbersalz ist gelblich, voluminös, auch in siedendem Wasser kaum löslich.

Trimesinsäure. Wird Mesitylensäure mit Kalibichromat und Schwefelsäure gekocht, so tritt schnelle Oxydation ein. Es bilden sich dabei, wenn man die Operation nicht zu weit fortsetzt, Essigsäure und Trimesinsäure. Letztere scheidet sich theils in harten Prismen aus, theils bleibt sie gelöst und kann mit Aether ausgeschüttelt werden.

Die *Trimesinsäure*, $\text{C}_9H_6\Theta_6$, bildet dicke harte Prismen, die über 300° schmelzen, aber vorher schon ohne zu schmelzen verflüchtigt werden können. In Alkohol sehr leicht, in Aether ziemlich, in heissem Wasser ebenso löslich. Sie ist eine starke dreibasige Säure.

Das *Barytsalz*, $(Ba_3\text{C}_9H_3\Theta_6)_2 + H_2\Theta$, bei 150° getrocknet, scheidet sich beim Vermischen einer schwach ammoniakalischen Trimesinsäurelösung mit Chlorbaryum als glänzender nadeliger Krystallbrei aus. In kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem nur wenig löslich.

Das *Silbersalz*, $Ag_3\text{C}_9H_3\Theta_6$. Voluminöser weisser Niederschlag, in Wasser unlöslich, beim Kochen unveränderlich, ziemlich lichtbeständig.

Die theoretischen Betrachtungen des Vfs. sind folgende:

Aus der Entstehung der Trimesinsäure ergiebt sich, dass das Mesitylen drei oxydirbare Methylatome enthält und demnach die Formel $\text{C}_6H_3(\text{CH}_3)_3$ beansprucht. Ob C_6H_3 ein Benzolrest oder ein anderer Kohlenwasserstoff sei, ist vorläufig fraglich. Folgende Hypothese für die Entstehung des

Mesitylens ist nicht unwahrscheinlich. Aus dem Aceton entsteht zunächst Allylen ($C_3H_6O - H_2O = C_3H_4$), addiren sich von diesem 3 Mol., so hat man Mesitylen = Triallylen. Das Allylen aber ist = Methylacetylen, also enthält Triallylen 3 Methylatome. Dass das Mesitylen von dem isomeren Cumol verschieden sei, zeigt die Oxydation beider mit Salpetersäure, wodurch im Mesitylen alle 3 Atome Methyl, im Cumol nur 2 Atome oxydirt werden. Von Kekulé's Xylylsäure unterscheidet sich die Mesitylensäure durch 44° höheren Schmelzpunkt und ebenso ist sie von Erlenmeyer's Homotoluylsäure verschieden.

XXXVI.

Ueber benzolschweflige und toluolschweflige Säure und deren Derivate.

Diese zuerst von Kalle (dies. Journ. **84**, 449) dargestellte Säure haben R. Otto und H. Ostrop durch ein einfacheres und ausgiebigeres Verfahren gewonnen und in ihren Eigenschaften und Zersetzungsproducten studirt (Ann. d. Chem. u. Pharm. **141**, 365).

Die Säure bereiteten sie aus trocknem Sulfobenzolchlorür, welches in völlig reinem Aether gelöst successiv und unter Abkühlung mit kleinen Mengen Natriumamalgam behandelt wurde. Nach vollendeter Einwirkung und Entfernung des Aethers löste man in wenig Wasser und versetzte mit Salzsäure, worauf schliesslich alles zu einem dicken Krystallbrei erstarrte. Die mit einem Oel verunreinigten Krystalle presst man zwischen Papier und krystallisirt sie einmal aus heissem Wasser um, dann hat man reine benzolschweflige Säure, $C_6H_6SO_2$.

Grosse zolllange sternförmig gruppirte glasglänzende Skalenoëder, von 68—69° Schmelzpunkt, die an der Luft bald feucht werden und schnell Sauerstoff aufnehmen. Ihre wässerige Lösung reagirt stark sauer und bleicht nach einiger Zeit Lakmus, sie kann im Exsiccator nicht krystallisirt werden, wenn nicht eine Mischung von Kali und Pyrogallussäure

mit unter der Glocke steht, widrigenfalls die anschiessenden Krystalle aus Benzolschwefelsäure, $(C_6H_6SO_3)_2 + 3H_2O$, bestehen.

Rauchende Salpetersäure löst die benzolschweflige Säure und Zusatz von Wasser scheidet eine weisse Masse ab, die nach Waschen mit Wasser aus heissem Alkohol in glasglänzenden Rhomboëdern anschiesst. Diese Krystalle haben 98,5° Schmelzpunkt, verpuffen schwach auf Platinblech, lösen sich nicht in Wasser und Aether, auch nur schwer in kaltem Weingeist und haben die Zusammensetzung $C_{18}H_{16}N_2S_3O_6$.

Die Mutterlauge davon enthielt freie Schwefelsäure, Nitrobenzol und Nitrosulfobenzolsäure, deren Barytsalz dargestellt und analysirt wurde. Man kann für den Verlauf der Einwirkung der Salpetersäure etwa folgende Gleichung aufstellen

$$5C_6H_6SO_2 + 6HNO_3 = C_{18}H_{16}N_2S_3O_6 + \underbrace{C_6H_5(NO_2)SO_3}_{\text{Nitrosulfobenzolsäure}} +$$

$$\underbrace{C_6H_5(NO_2)}_{\text{Nitrobenzol}} + 4H_2O + SH_2O_4 + 2NO_2 + 3O.$$

Brom wird von in Wasser vertheilter benzolschwefliger Säure schnell absorbirt und unter Entwickelung von Bromwasserstoff entsteht *brombenzolschweflige Säure*, ein farbloses, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches Oel von eigenthümlichem Geruch, welches sich mit Ammoniak in Bromammonium und Sulfobenzolamid umsetzt. Letzteres krystallisirt aus Alkohol oder Aether in grossen perlmutterglänzenden Blättchen, die nicht, wie gewöhnlich angegeben, bei 128°, sondern bei 149° schmelzen.

Gleiche Aequivalente Phosphorchlorid und benzolschweflige Säure wirken lebhaft auf einander und liefern ein Product, welches aus Sulfobenzolchlorür und einem Oel von angenehmen Geruch besteht. Letzteres ist schwer rein abzuscheiden und bestand nach einer vorläufigen Analyse aus $C_{12}H_{10}S_2O_3$, welche Formel aber später umgeändert ist (siehe unten).

Im Anschluss an diese Untersuchungen haben R. Otto und O. v. Gruber (Ann. d. Chem. u. Pharm. **142**, 921) auf ganz analoge Art die toluolschweflige Säure dargestellt und

stiessen auch hierbei auf ein ähnliches Nebenproduct, welches weiter unten näher besprochen wird.

Die toluolschweflige Säure, $C_7H_8SO_2$, ist leichter darzustellen und gewährt reichere Ausbeute, weil sie nicht so leicht vom Sauerstoff verändert wird. Aus wässeriger Lösung krystallisirt sie in grossen glänzenden weichen biegsamen Tafeln oder in Zoll langen Nadeln. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Benzin und Aether. Schmelzpunkt 85°, über 100° zersetzt sie sich.

Ihre Salze sind in heissem Wasser und Alkohol meist leicht löslich und trocken unveränderlich. Man gewinnt sie durch Sättigung der Säure mit den Basen.

Das Kali- und Natronsalz sind leicht in Wasser löslich und krystallisiren aus absolutem Alkohol in weissen Blättchen.

Das *Kalksalz*, $(C_7H_7CaSO_2) + 2H_2O$, scheidet sich beim Eindampfen in weissen Blättchen ab.

Das *Barytsalz*, $C_7H_7BaSO_2$, bildet weiche fettglänzende Blättchen, die auf Wasser schwimmen, ohne benetzt zu werden.

Das *Silbersalz*, $C_7H_7AgSO_2$, ist ein schwerer in viel heissem Wasser löslicher Niederschlag, der daraus in irisirenden Blättchen anschiesst.

Die löslichen Salze der Säure werden gefällt durch Bleizucker, Bleiessig, Zinkvitriol, Zinnchlorür, Eisenvitriol und -chlorid, Kupfervitriol und Quecksilberoxydulsalz.

Der *Aethyläther*, welcher durch Lösung der Säure in salzsäurehaltigem heissen Alkohol entsteht, ist ein dickes obstartig riechendes nicht unzersetzt flüchtiges Oel.

In feuchtem Sauerstoff verwandelt sich die toluolschweflige Säure in Toluolschwefelsäure, die bei 104—105° schmilzt und mit Soda gesättigt aus Alkohol krystallisirende atlasglänzende Blättchen, $C_7H_7NaSO_3 + H_2O$, giebt.

Mit Brom liefert sie *Sulfotoluolbromür*, $C_7H_7BrSO_2$, welches aus Aether in schönen klinorhombischen Prismen anschiesst, glänzend, von 95—96° Schmelzpunkt, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Benzin und Alkohol. Sie lösen sich in concentrirtem Ammoniak und geben schöne grosse perlglänzende Blätter von *Sulfotoluolamid*, $C_7H_9NSO_2$, die sich in heissem Wasser und Alkohol ziemlich lösen und

bei 139—140° schmelzen, also identisch mit dem gewöhnlich dargestellten Präparat sind (Jaworsky).

In absolutem Alkohol erwärmt, geht das Sulfotoluolbromür in sulfotoluolsauren Aethyläther über, welcher in seinen Eigenschaften mit dem von Jaworsky dargestellten übereinstimmt.

Mit Kalilauge verwandelt sich Sulfotoluolbromür in Bromkalium und toluolschwefelsaures Kali, welches aus Alkohol in perlglänzenden Blättchen, $C_7H_7KSO_3$, krystallisirt.

Durch Chlor wird toluolschweflige Säure in *Sulfotoluolchlorür* verwandelt, ganz identisch mit dem auf gewöhnliche Art dargestellten.

Wasserstoff in statu nascendi ändert die toluolschweflige Säure in das von Märker (dies. Journ. **98**, 108) beschriebene *Metabenzylsulfhydrat*, C_7H_8S, um:

$$\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ SO \\ H \end{matrix}\right\} O + 4H = \left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ H \end{matrix}\right\} S + 2H_2O.$$

Ueber die bei der Bereitung der benzol- und toluolschwefligen Säure oben erwähnten Nebenproducte theilt R. Otto weiter Folgendes mit (Ann. d. Chem. u. Pharm. **143**, 205).

Er hatte zunächst eine Probe des bei Verarbeitung des Sulfobenzolchlorür gewonnenen Nebenproducts an Kolbe geschickt, welcher es Kalle übermittelte und dieser erkannte es am Geruch als gleich mit dem von ihm bei Verarbeitung des Sulfobenzolchlorür und Zinkäthyls gewonnenen. Der Vf. untersuchte nun sein von Neuem gereinigtes Präparat und fand es entsprechend der Formel $C_8H_8SO_2$ zusammengesetzt. Diese Formel wird um so sicherer, da das bei der Darstellung der toluolschwefligen Säure auf analoge Art resultirende Nebenproduct, welches sehr leicht zu reinigen und krystallisirt ist, unzweifelhaft die Zusammensetzung $C_9H_{10}SO_2$ hat. Der Vf. nennt die aus dem Benzol abstammende Verbindung Sulfophenylenäthylen und die aus dem Toluol stammende Sulfotoluylenäthylen.

Das *Sulfophenylenäthylen*, $C_8H_8SO_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_4SO_2 \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\}$, ist ein

schwach gelbliches, unangenehm süsslich riechendes Oel, überaus löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser und schwerer als dasselbe, ein wenig löslich in heissem Wasser. Es zersetzt sich beim Erhitzen, ist beständig gegen verdünnte Salpetersäure und Alkalien und verbindet sich nicht mit zweifach schwefligsaurem Alkali. In rauchender Schwefelsäure löst es sich, in der Wärme wird die Lösung violettblau und es tritt Zersetzung ein.

Durch Wasserstoff im statu nascendi zersetzt es sich in Alkohol und *Phenylsulfhydrat*, $C_8H_8S\Theta_2 + 6H = C_2H_6\Theta + H_2\Theta + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\}S$. Das letztere ging bei 170—173° als stinkende Flüssigkeit über und hatte alle Eigenschaften der von Vogt (dies. Journ. **84**, 446) beschriebenen Verbindung, verwandelte sich auch durch Salpetersäure von 1,1—1,2 spec. Gew. in das Bisulfür, $C_{12}H_{10}S_2$.

In rauchender Salpetersäure löst sich das Sulfophenylenäthylen unter heftiger Einwirkung auf und die Lösung enthält Nitrosulfobenzolsäure, vielleicht auch Nitrobenzol und Pikrinsäure.

Das *Sulfotoluylenäthylen* bildet weisse glänzende schief rhombische Prismen, von 75—76° Schmelzpunkt, unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich. In rauchender Schwefelsäure wird es leicht gelöst und in der Wärme prachtvoll violettroth, beim Zusatz von Wasser erst indigblau, dann rosenroth, endlich farblos. Es verbindet sich nicht mit zweifach schwefligsaurem Alkali.

Durch Wasserstoff im statu nascendi geht es in Alkohol und *Metabenzylsulfhydrat* über: $C_9H_{10}S\Theta_2 + 6H = \left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ H \end{matrix}\right\}S + C_2H_6\Theta + H_2\Theta$, durch rauchende Salpetersäure in Nitrosulfotoluolsäure und secundäre Producte des Weingeists, durch Brom in eine Verbindung $C_{18}H_{20}Br_3S_2\Theta_4$, welche in langen weissen Nadeln von 95° Schmelzpunkt krystallisirt, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol ist und mit Alkohol sich in *sulfotoluolsauren Aethyläther* zersetzt. Daher erhält man bei Behandlung des Sulfotoluylenäthylens in alkoholischer Lösung mit Brom sogleich den letztgenannten

Aether, bisweilen aber auch eine Flüssigkeit die Sulfotoluolsäure enthält.

Da bei der Bildung des Sulfophenylenäthylens und -toluylenäthylens der als Lösungsmittel dienende Aether eine Rolle spielt, so ersetzte in analogen Versuchen der Vf. den Aether durch Amyläther, hoffend, dass analoge Amylenverbindungen entstehen würden. Aber der Erfolg war ein anderer. Es entstand eine organische Quecksilberverbindung und eine Verbindung A, wenn blos Amyläther als Lösungsmittel des Sulfotoluolchlorürs angewendet war; wenn aber zugleich Toluol zugemischt war, bildete sich nebenher Metabenzylbisulfür mit allen von Märker angegebenen Eigenschaften und eine Verbindung B.

Die Verbindung A bestand aus kleinen, bei 35—36° schmelzenden Nadeln, die nicht in Wasser, leicht in heissem Alkohol, schwer in kaltem sich lösten und die Formel $C_{12}H_{16}S_2O_4$ hatten.

Die Verbindung B bildet dicke glänzende einseitige Prismen von 78—79° Schmelzpunkt, demselben Verhalten gegen Lösungsmittel und der Zusammensetzung $C_{12}H_{16}S_2O_5$.

Der Vf. hat der Einfachheit der Erklärung halber die obigen Verbindungen als Combination zweiatomiger Säureradicale mit Aethylen formulirt, möglicher Weise sind es acetonartige Verbindungen, obgleich sie sich nicht mit alkalischen Bisulfiten vereinigen. Aber es sind auch noch andere Zusammensetzungsweisen denkbar. Darüber jedoch müssen erst weitere Versuche entscheiden.

XXXVII.

Notizen.

1) Das lösliche Berlinerblau,

welches durch Behandlung von gleichen Aequivalenten K_4Cfy und Fe_2Cl_3 erhalten wird, ist *nicht wasserfrei*. Nachdem nun die Verbindung volle 4 Monate an der Luft gelegen und auf ein lufttrockenes Präparat gerechnet werden konnte, wurde

die Wasserbestimmung vorgenommen. Sie ergab bei 110° im Mittel 19,6 p.C., so dass die Formel $\left.\begin{matrix}K\\Fe_2\end{matrix}\right\}Cfy \,.\, 8HO$ (= 19,0 p.C.) für das lösliche Berlinerblau anzunehmen wäre. Das nach dem Erhitzen bis 110° vollkommen wasserfreie Ferrocyanid hat reinen Purpurglanz, und ist merkwürdigerweise *nicht mehr in Wasser löslich.* Dass die in meiner Abhandlung „über Berlinerblau" auf Seite 40 erwähnte *Lösung* des $\left.\begin{matrix}K\\Fe_2\end{matrix}\right\}Cfy$ nur mit wasserhaltendem und nicht mit getrocknetem Salz geschehen sein konnte, versteht sich von selbst.

F. Reindel.

---

2) Bereitung von Zinkäthyl.

Die bequemste und ausgiebigste Methode für die Darstellung des Zinkäthyls besteht nach Chapmann in einer Modification des Rieth-Beilstein'schen Verfahrens (The Laboratory. Jun. 1867. No. 11).

Man granulirt Zink durch Ausgiessen von 18 Fuss Höhe in mit Salzsäure angesäuertes Wasser, trocknet es scharf und erhitzt es vor der Anwendung. Dann giebt man völlig trocknes Jodäthyl (500 Grm.) und etwas (60 C.C.) Aether, der ein wenig Zinkäthyl enthält, dazu und erhitzt den Kolben, der mit aufwärts gerichtetem Kühler verknüpft ist, im Wasserbad. Nach etwa 2 Stunden ist die Operation beendet, denn es verdichtet sich nichts mehr im Kühler, da der gewöhnliche Aether in irgend eine schwerflüchtige Verbindung umgesetzt wird.

Man lässt nun etwas abkühlen, kehrt den Kühler um und destillirt auf bekannte Art das Zinkäthyl ab, indem man die ersten Paar Grammen für sich auffängt; sie enthalten nämlich noch Aether und mögen bei neuer Bereitung mit verwendet werden.

Je schneller die Operation von statten geht, um so besser ist die Ausbeute, und die geringste Menge Wasser verzögert die Reaction. Es kann daher nicht sorgfältig genug auf Trocknung der Geräthe und Ingredienzien geachtet werden.

XXXVIII.

Beiträge zur Analyse brennbarer Gase, insbesondere des Leuchtgases.

von

Dr. Carl Otto Grass,

Assistenten am 1. Universitätslaboratorium zu Leipzig.

(Nebst einer Steindrucktafel.)

Die Prüfung des Leuchtgases in Bezug auf sein Vermögen beim Verbrennen Licht zu entwickeln, wird bekanntlich nach sehr verschiedenen Methoden vorgenommen. Was zunächst die directen photometrischen Messungen anlangt, so ist bekannt, an welchen Unvollkommenheiten sie leiden. Der Umstand besonders, dass die Beschaffenheit des Brenners von grösstem Einfluss auf die Lichtentwickelung beim Brennen des Gases ist, macht die Beurtheilung eines Gases nach photometrischen Bestimmungen sehr unsicher. Die photometrischen Versuche können also nur den Leuchtwerth eines Gases unter bestimmten Umständen geben, durchaus nicht den absoluten Werth desselben d. h. das Lichtentwickelungsvermögen unter den günstigsten Umständen (vergl. dieses Journ. **80**, 241 und **83**, 337).

Auf indirectem Wege sucht man den Werth eines Gases aus dem specifischen Gewicht desselben zu bestimmen. Da die Leuchtkraft des Gases vorzüglich durch die schweren Kohlenwasserstoffe erhöht wird, so nimmt man an, dass die schweren Leuchtgase auch die besseren sind; indessen kann ein höheres specifisches Gewicht auch durch zufällige Verunreinigungen wie Stickstoff oder Luft bedingt sein.

Eine andere sehr einfache Methode ist die Untersuchung des Gases im Erdmann'schen Gasprüfer. Sie gründet sich darauf, dass verschieden stark leuchtende Gasflammen von gleichem Consum zu ihrer Entleuchtung (Vernichtung des Leuchtvermögens) ungleiche Luftmengen nöthig haben. Letztere werden mit dem Apparat bestimmt und in ihnen hat man ein ziemlich sicheres Maass für die Leuchtkraft des Gases.

Den sichersten Aufschluss über den Werth der Gase giebt

natürlich die Analyse. Die von Bunsen auf einen so hohen Grad der Vervollkommnung gebrachten eudiometrischen Methoden sind, selbst wenn nur kleine Gasmengen zu Gebote stehen, ein vorzügliches Mittel zur Gasuntersuchung. Für die technische Praxis indessen, z. B. bei der Analyse des Leuchtgases, können sie nicht wohl angewendet werden, da ihre Ausführung einen complicirten Apparat erfordert und die zahlreichen dabei vorkommenden Operationen, welche in Rücksicht auf die kleinen zur Analyse verwendeten Gasmengen die grösste Genauigkeit fordern, nur von einem geübten Analytiker mit Sicherheit ausgeführt werden können.

Früher nahm man allgemein an, dass der Werth eines Leuchtgases nur durch den Gehalt an Elaylgas bedingt sei. Die Arbeiten von Pitschke, Blochmann und Frankland haben aber gelehrt, dass man bei der Beurtheilung des Leuchtvermögens eines Gases auch den Gehalt an anderen schweren Kohlenwasserstoffen berücksichtigen müsse, deren Qualität sich allerdings nur schwierig bestimmen lässt.

In den schweren Kohlenwasserstoffen des Leuchtgases sind aufgefunden worden ausser Elaylgas, die damit polymeren Kohlenwasserstoffe Trityl, sowie Ditetryl und ihre höheren Homologen, ferner Acetylen und Dämpfe des diesem homologen Benzol. Endlich ist mit Bestimmtheit anzunehmen, dass auch die Dämpfe der dem Benzol homologen flüssigen Kohlenwasserstoffe, Toluol, Cumol, Cymol und die von Propyl, Butyl, Amyl und Caproyl neben den Dämpfen von Naphthalin und ähnlichen festen Kohlenwasserstoffen in dem Leuchtgase vorhanden sind; ja man muss sich sogar sagen, dass sämmtliche in dem Theer enthaltenen flüchtigen Substanzen auch im Leuchtgase vorhanden sein müssen.

Hieraus folgt, dass um den Werth dieser der Qualität nach uns zum grossen Theil unbekannten schweren Kohlenwasserstoffe annähernd kennen zu lernen, uns kein anderes Mittel übrig bleibt, als die Totalmenge des Wasserstoffs und Kohlenstoffs der schweren Kohlenwasserstoffe zu bestimmen, denn die nach Bunsen's Verfahren aus den Contractionsverhältnissen berechneten Mengen von Elayl und Ditetryl, gelten

bloss bei der Annahme, dass kein anderer aus der Reihe der schweren Kohlenwasserstoffe im Gase vorhanden sei; die Entdeckung des Acetylen schon machte eine Erweiterung der hierzu angewendeten Formeln nöthig*); wenn aber Dämpfe der verschiedensten schweren Kohlenwasserstoffe im Leuchtgase vorkommen, ist es unmöglich, aus den Contractionsverhältnissen die Quantitäten der einzelnen Gemengtheile mit Sicherheit zu ermitteln.

In Nachstehendem will ich einen neuen von meinem Lehrer Herrn Prof. Erdmann angegebenen und von ihm seit längerer Zeit zur Analyse des Leuchtgases gebrauchten Apparat mit dessen Genehmigung beschreiben und eine Reihe von Versuchen mittheilen, welche ich mit demselben ausgeführt habe. Die erhaltenen Resultate zeigen den Grad der Genauigkeit, mit welcher die neue Methode die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs sowohl im Leuchtgase als auch in den darin enthaltenen schweren Kohlenwasserstoffen auszuführen gestattet. Die Methode ist überall da anwendbar, wo grössere Mengen eines brennbaren Gases zu Gebote stehen.

Das Verfahren selbst ist sehr einfach und kann von Jedermann, der mit chemischen Operationen einigermassen vertraut ist, in kurzer Zeit eingeübt werden. Das Wesentliche der Methode besteht darin, dass das von einem etwaigen Gehalte an Kohlensäure befreite Gas, welches aus einem Gasometer ausströmt, durch Einführung von Sauerstoff in die Flamme desselben verbrannt und die beim Verbrennen gebildeten Mengen von Kohlensäure und Wasser, aufgesammelt und gewogen werden. Die Methode hat den Vorzug vor dem eudiometrischen Verfahren, dass man beliebig grosse Quantitäten von Gas abmessen und verbrennen kann, wodurch natürlich die Fehlerquellen bedeutend verringert werden.

Die Verbrennung des Gases geschieht vermittelst eines kleinen Daniell'schen Hahnes (auf beifolgender Tafel, Figur II, in natürlicher Grösse abgebildet). Aus der inneren Röhre *a*, deren Mündung bei *c* etwa die Dicke einer dünnen Stecknadel

*) Bacaloglo, dies. Journ. 81, 69.

hat, lässt man das brennbare Gas ausströmen, durch das äussere Rohr *b* wird getrocknetes kohlensäurefreies Sauerstoffgas zugeleitet. Damit die Gase an der Mündung des Hahnes möglichst innig sich mischen, ist über die Röhre eine Messingkappe *d* geschraubt, die in der Mitte eine Durchbohrung hat bis zu der die innere Röhre nahezu reicht.

Die Verbrennung wird in einem birnenförmigen Glasgefässe, von etwa 400 C.C. Inhalt, vorgenommen (Fig. III, in etwa $^2/_5$ natürlicher Grösse). An dem dicken Ende desselben ist ein Tubulus angebracht, an den mittelst eines Kittes, der einige Hitze verträgt, die Messingfassung *a* befestigt ist. Durch diese wird der Daniell'sche Hahn in das Glasgefäss bis zu der Stelle eingeführt, wo die Mündung desselben am gleichmässigsten von den Glaswänden entfernt ist. An dem Hahne ist dieser Entfernung entsprechend eine Platte *e* mit Messingstopfen *g* angelöthet, die durch eine übergreifende Schraube luftdicht auf die Messingfassung *a* des Glasgefässes aufgedrückt wird. Das spitze Ende des Glasgefässes ist in eine kurze Glasröhre *b* ausgezogen, die mit einer Messingfassung versehen ist. An diese lässt sich ebenfalls durch eine kleine übergreifende Schraube *c* ein kurzes, am besten stumpfwinklig gebogenes und mit einer entsprechenden Messingfassung versehenes Glasröhrchen *d*, luftdicht anschrauben, wie solches in der Figur angedeutet ist. Alle Messingfassungen am Apparat sind gut auf einander geschliffen; bei der kleinen ist es nothwendig noch eine dünne Bleiplatte oder besser ein Kautschuckplättchen zur Dichtung einzuschalten.

Der grösste Theil des beim Verbrennen sich bildenden Wassers wird in einem Apparate aufgesammelt, ähnlich dem von Erdmann und Marchand bei der Atomgewichtsbestimmung des Quecksilbers angewendeten. Der röhrenförmige Theil dieses Apparats wird mit Bimsteinstücken locker angefüllt (Fig. I a). Aus der Abbildung, in welcher alle unwesentlichen Theile weggelassen sind, ist übrigens die Anordnung des ganzen Apparats zu ersehen.

An diese Vorlage wird durch ein Kautschuckröhrchen das Chlorcalciumrohr *c* angefügt, welches zur Aufnahme des in Dampfform verbliebenen Wassers dient.

Die Kohlensäure wird in zwei Liebig'schen Kaliapparaten (in der Zeichnung ist nur ein solcher angedeutet, Fig. d) aufgesammelt, und um jede Spur von Kohlensäure und den vom Gasstrome fortgeführten Wasserdampf zurückzuhalten, sind an diese hintereinander zwei mit Aetzkalistücken gefüllte U-förmige Röhren (von welchen nur die eine *e* in der Zeichnung angegeben ist) durch Gummischlauch befestigt.

Zum Abmessen des Gases dient eines der von Erdmann bei der Leuchtgasprüfung benutzten Gasometer (dies. Journ. **81**, 177) (Figur A). Es besteht aus einer cylinderförmigen Glocke α aus dünnem Zinkblech, von etwa 43 Cm. Höhe und 19 Cm. Durchmesser und fasst demnach etwa 12 Liter Gas. In der Axe dieser Glocke ist eine Röhre befestigt, welche durch den ganzen Cylinder reicht, die am oberen Ende β einen horizontal gespannten dünnen Draht trägt, der zum Ablesen des Standes des Gasometers dient. In dieser Röhre ist letzteres über einem Maassstabe γ, der vertikal im Gasometerbassin befestigt ist, mit nur geringer Reibung verschiebbar. Der Gasbehälter kann überdiess durch ein Gegengewicht balancirt werden. Um dem eingeschlossenen Gas möglichst wenig Berührungsfläche mit der Sperrflüssigkeit zu geben, ist in dem Bassin ein Theil des Wassers durch einen in der Mitte stehenden oben geschlossenen Zinkcylinder ersetzt, durch welchen die Gaszuleitungs- und Ableitungsröhren münden, und der in der Mitte eine Durchbohrung hat, in welcher der Maassstab γ vertikal auf der Basis des Bassins, umgeben von Flüssigkeit, steht. Um den Druck jederzeit messen zu können, ist auf dem Gasbehälter ein Manometer angebracht.

Das Gasometer gestattet ein gleichmässiges Ausströmen unter ziemlich constantem Drucke, da sich bei der Dünne des Blechs das Gewicht des Gasbehälters während des Niedersinkens nur wenig ändert. Diesen Fehler kann man überdiess durch aufgelegte Blechstreifen leicht aufheben. Die Füllung des Gasometers geschieht sehr leicht, indem man das Gas durch die Zuleitungsröhre δ in die durch das Gegengewicht balancirte Glocke treten lässt. Um sicher zu sein, dass alle Luft aus den Röhren entfernt ist und um das Wasser mit dem Gase zu sättigen, lässt man letzteres einige Zeit

durch das Gasometer strömen, wobei man den Hahn der Ableitungsröhre bei *e* öffnet.

Damit das Flämmchen innerhalb des Glasgefässes fortbrenne, wird mit dem letzten Kalirohr ein Aspirator B verbunden. Hierzu hat sich ein Aspirator nach Arendt*) vorzüglich bewährt.

Um einen Ueberblick über die bei einer solchen Verbrennungsanalyse vorkommenden Operationen zu geben, will ich dieselben wie sie auf einander folgen, hier anführen.

Zuerst füllt man das Gasometer, unter Berücksichtigung der oben angeführten Vorsichtsmaassregeln, mit dem zu untersuchenden Gase. An die Gasableitungsröhre fügt man mittelst eines Kautschuckschlauchs ein U-förmiges mit Kalistücken gefülltes Rohr *f*, das zum Trocknen des Gases und zur Aufnahme etwa vorhandener Kohlensäure dient. Dieses wird mit dem Ende der innern Röhre des Daniell'schen Hahnes *a* durch einen etwas längeren Gummischlauch *g* verbunden, während durch die äussere Röhre *b* des Hahnes, ebenfalls mittelst eines längeren Stückes Gummischlauch *h*, Sauerstoff zugeführt wird, der sich in einem gewöhnlichen Pepys'schen Gasometer befindet und durch Kali und Chlorcalcium von dem Wasserdampfe und zufällig beigemengter Kohlensäure befreit wird. Die längeren Gummischläuche *g* und *h* haben zum Zweck, dem Daniell'schen Hahn eine freiere Bewegung zu gestatten.

Das birnenförmige Glasgefäss, welches man in einem der Form desselben angepassten Sandbade *i* schief gelegt hat, um dem entstehenden Wasser besser Abfluss zu gestatten, wird jetzt mittelst eines kleinen Gasflämmchens *k* erhitzt, jedoch nur so stark, dass sich an den Wänden kein Wasser absetzen kann.

Mittlerweile wägt man die zur Aufsammlung des Wassers und der Kohlensäure bestimmten Apparate. Die zur Aufnahme der Hauptmasse des Wassers bestimmte Vorlage *a* wird sammt dem kurzen, mit Messingfassung versehenen, Röhrenstück *d*, welches man durch einen Gummischlauch mit

*) Chem. Centralblatt 1864, p. 984.

dem Apparat verbunden hat, gewogen. Dieser wird dann durch die übergreifende Schraube *c* mit dem Glasgefäss luftdicht verbunden und hieran die übrigen Apparate, in der Folge wie die Zeichnung angiebt, durch Kautschuckröhren befestigt. Die Liebig'schen Kaliapparate werden, um den nicht verbrennlichen Gasen leichter Durchgang zu gestatten, schief gelegt. Bei allen später angeführten Versuchen hatte ich der Sicherheit halber hinter dem ersten Chlorcalciumrohr *c* noch ein zweites angelegt, dessen Gewicht, ebenso wie das einer zweiten hinter *e* angelegten Kaliröhre, vor und nach dem Versuche constant sein musste.

Nach diesen Vorbereitungen schreitet man zur Verbrennung, nachdem Temperatur und Barometerstand notirt sind.

Man lässt nun das brennbare Gas aus dem Daniell'schen Hahne ausströmen und entzündet es. Ueber die Grösse des Flämmchens, die wesentlich zum Gelingen des Versuchs beiträgt, lassen sich keine allgemeinen Vorschriften geben. Ist die Flamme bei Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltenden Gasen zu gross, so können natürlich die Absorptionsapparate die Verbrennungsproducte nicht schnell genug aufnehmen und man erhält Verluste. Die Liebig'schen Kaliapparate erhitzen sich stark und die Folge ist, dass unnöthig viel Wasserdampf aus der Kalilauge in die mit festem Kali gefüllten Röhren übergerissen wird. Andererseits bei einem zu kleinen Flämmchen muss man befürchten, dass es bei ganz schwachen zufälligen Druckänderungen, wie solche bei Anwendung des Liebig'schen Kaliapparats nicht zu vermeiden sind, verlöscht.

Bei meinen Versuchen mit Leuchtgas habe ich das Flämmchen so regulirt, dass es vor dem Zulassen von Sauerstoff etwa 1 Cm. Länge hatte, jedoch ist es bei Verbrennung kohlenstoff- und wasserstoffreicher Gase vortheilhaft, eine noch kleinere Flamme anzuwenden. Die Erfahrung lehrt hier am besten das Richtige treffen und schon nach einigen Versuchen ist man mit der Regulirung der Flamme vollständig vertraut.

Hat man die Flammengrösse regulirt, so lässt man reinen Sauerstoff durch die andere Röhre des Daniell'schen Hahnes zutreten. Die Flamme verändert sofort ihre Farbe und An-

sehen, sie verkleinert sich beträchtlich und wird schärfer begrenzt. Bei genügendem Sauerstoffzutritt zeigt sie einen scharfbegrenzten Kern, der heller blau gefärbt ist als der Flammenmantel und welcher sich je nach der zugeführten Sauerstoffmenge ändert.

Man lässt nun den Aspirator in Wirkung treten und einen Luftstrom durch die Apparate saugen. Dann bringt man den Daniell'schen Hahn rasch in das Glasgefäss, während man gleichzeitig den Stand des Gasometers abliest und stellt den Verschluss durch die Messingschraube *f* her.

Das Flämmchen brennt nun in einer Sauerstoffatmosphäre ruhig fort und darf seine Länge und Farbe nicht wesentlich verändern. Wird es länger und weniger scharf begrenzt, so ist diess ein Zeichen, dass der Aspirator zu heftig saugt; ein Kleinerwerden deutet darauf hin, dass die Verbrennungsproducte und der überschüssige Sauerstoff nicht schnell genug weggeführt werden.

Nach einigen Versuchen kommt man dahin, dass nach der ersten Einstellung man weder die Hähne des Gasometer noch des Aspirators während des Versuchs zu verstellen braucht, und dass das Flämmchen ruhig in seiner Atmosphäre brennt. Ist diess der Fall, so kann man sicher sein, dass das Gas vollständig verbrennt, da bei Sauerstoffmangel die Flamme sofort unruhig wird und ein fahles mattes Ansehen zeigt. Sie ist dann mit der Flamme eines zurückgeschlagenen Gasbrenners zu vergleichen, hat auch ein ganz ähnliches Ansehen.

Sollte sich während des Versuchs Wasser in dem Glasgefässe absetzen, was besonders leicht an der Messingfassung des Daniell'schen Hahnes geschieht, so braucht man nur die betreffenden Stellen etwas stärker zu erwärmen.

Nachdem man ein grösseres Volumen des Gases, je nach dem Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff, verbrannt hat, schliesst man die Gaszuleitungsröhre bei *e* und lässt zur Verdrängung des Sauerstoffs trockne Luft mittelst einer durch einen Quetschhahn verschliessbaren seitlichen Abzweigung, durch die Röhre *h* in die Apparate treten. Dieses Durchleiten muss einige Zeit fortgesetzt werden, um aus dem Glasgefässe Kohlensäure, Wasserdampf und Sauerstoffgas voll-

ständig zu entfernen, und zwar so lange, bis das letzte Kalirohr Nichts mehr an Gewicht verliert.

Man liest jetzt den Stand des Gasometers wieder ab und hat in der Differenz dieser und der früheren Ablesung die Menge des verbrauchten Gases.

Die während der Verbrennung warm gewordenen Apparate wägt man nach dem Erkalten und hat in der Gewichtszunahme derselben den Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt des verbrauchten Gases in Form von Wasser und Kohlensäure.

Ich habe bei einem Versuche bis zu 3 Grm. Wasser und ebensoviel Kohlensäure erhalten. Es ist klar, dass bei solchen Quantitäten sich die Fehlerquellen sehr verringern und die Resultate sehr genau ausfallen müssen.

Das beim Verbrennen von Leuchtgas erhaltene Wasser zeigte sich öfters, wenn auch nur sehr schwach, sauer, so dass die Reaction nur bei Anwendung von sehr empfindlichem Lakmuspapier wahrgenommen wurde. Es rührt diess von einer Spur Salpetersäure her, die wahrscheinlich sich beim Verbrennen von Ammoniak bildet, das in sehr kleinen Quantitäten im Leuchtgase vorkommt. Man könnte glauben, dass sich die Salpetersäure aus dem im Gase oder in der Luft enthaltenen Stickstoff gebildet hätte, indessen reagirte das Wasser, welches ich beim Verbrennen von Gas erhielt, dem absichtlich Luft zugemischt war, nicht stärker sauer als ohne diese Beimischung. Die Menge der Salpetersäure war überdiess so gering, dass sich ihre Anwesenheit nur durch eine ganz schwache Reaction mit Brucin kundgab. Den besten Beweis aber, dass diese Menge von Salpetersäure die Richtigkeit der Analyse nicht beeinträchtigen kann, gab mir die Thatsache, dass als 60 Grm. Wasser, die ich mir aus vielen Versuchen gesammelt hatte, mit einem Tropfen Ammoniak versetzt, in einem Platinschälchen im Wasserbade verdampft wurden, ich nur 4 Mgrm. Ammoniaksalz erhielt, also für jeden einzelnen Versuch eine verschwindend kleine Menge.

Ich will zum Beweise für die Vortrefflichkeit der Methode mehrere Analysen geben, die ich theils mit reinen Gasen, theils mit Gasgemengen, vorzüglich mit Leuchtgas ausgeführt habe.

Wasserstoffgas.

Das zu diesem Versuche verbrauchte reine Wasserstoffgas wurde aus reinem Zink und verdünnter reiner Schwefelsäure dargestellt. Das Gas wurde durch mit Kalilauge gefüllte Waschflaschen geleitet, und mit den nöthigen Vorsichtsmaassregeln im Gasometer über mit Wasserstoff gesättigtem Wasser aufgesammelt.

3390 C.C. des so erhaltenen Gases bei 22° C., 751,19 Mm. Bar. wurden bei dem Drucke einer 50 Mm. hohen Wassersäule verbrannt. 3390 C.C. = 3034 C.C. normal, d. h. bei 0° und 760 Mm. B.

Es wurden 2,464 Grm. HO von kaum bemerkbarer saurer Reaction erhalten.

3034 C.C. H nach dem spec. Gew. 0,06927 berechnet, geben 2,464 Grm. HO.

Die Verbrennung dauerte mit dem Durchleiten von Luft etwa 15 Minuten, und man sieht, dass obgleich das mir zu Gebote stehende Gasometer nicht die genaueste Messung zulässt, man doch bei Anwendung grösserer Gasmengen sehr befriedigende Resultate erhalten kann.

Zu einem anderen Versuche stellte ich mir das Wasserstoffgas aus käuflichem Zink und verdünnter englischer Schwefelsäure dar. Vor dem Aufsammeln im Gasometer wurde es mit Schwefelsäure und Kalilauge gewaschen.

2203,5 C.C. bei 21° C., 754 Mm. Bar. und 50 Mm. Wasserdruck = 1990 C.C. normal gaben 1,600 Grm. HO, während das wie oben berechnete Gewicht des Wassers 1,604 Grm. betragen würde. Das hierbei erhaltene Wasser zeigte keine Spur von saurer Reaction.

Sumpfgas.

Das zu folgenden Versuchen angewendete Gas wurde durch vorsichtiges Erhitzen eines Gemisches von 2 Theilen krystallisirtem essigsauren Natron mit 1 Theil Kali und 1 Theil Kalk dargestellt. Vor dem Aufsammeln wurde es durch Kalilauge gewaschen. Das specifische Gewicht des Gases wurde aus der Ausströmungszeit im Bunsen'schen Apparat zu 0,544 bestimmt.

1130 C.C. bei 22° C., 747,8 Mm. B. und 50 Mm. Wasserdruck = 1005 C.C. normal, gaben:

1,632 Grm. HO = 0,1813 Grm. H und
1,978 Grm. CO_2 = 0,5395 Grm. C.

Demnach würde ein Liter dieses Gases enthalten:

0,1800 Grm. H und
0,5368 Grm. C.

Berechnet man den Gehalt an Wasserstoff und Kohlenstoff von reinem Sumpfgas (spec. Gew. = 0,55416), so erhält man im Liter:

0,17922 Grm. H und
0,53767 Grm. C.

Der Versuch gab also fast genau die berechneten Mengen. Das erhaltene Wasser zeigte sich vollständig neutral.

Hierbei will ich bemerken, dass es mir nicht gelang, reines Sumpfgas aus einem Gemisch von gleichen Theilen essigsaurem Kali, Kalk und Kali darzustellen. Bei mehreren Versuchen mit Gas von verschiedenen Bereitungen berechnete sich der Gehalt im Liter zwischen

0,165—0,168 Grm. H und
0,460—0,469 Grm. C.

Das Gas scheint ein Gemenge von Sumpfgas mit Wasserstoffgas zu sein.

Elaylgas.

Das zu dem Versuche verwendete ölbildende Gas wurde nach Mitscherlich's Methode durch Einleiten von Alkoholdampf in ein auf 162° C. erhitztes Gemisch von 100 Th. englischer Schwefelsäure mit 30 Th. Wasser bereitet. Um es von anhängendem Aetherdampf zu befreien, wurde das Gas durch mehrere mit englischer Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen geleitet. Eine Probe des erhaltenen Gases wurde von rauchender Schwefelsäure vollständig aufgenommen.

678 C.C. bei 21° C., 750,06 Mm. B. und 50 Mm. Wasserdruck = 609 C.C. normal, gaben:

0,990 Grm. HO = 0,110 Grm. H und
2,398 Grm. CO_2 = 0,654 Grm. C.

Demnach enthielt 1 Liter dieses Gases:

0,1804 Grm. H und
1,0737 Grm. C,

während nach dem spec. Gew., $C_4H_4 = 0{,}96978$, ein Liter:

0,17922 Grm. H und
1,07467 Grm. C

enthalten müsste.

Das bei der Verbrennung erhaltene Wasser war vollständig neutral.

Kohlenoxydgas.

Diess Gas für sich allein im Apparat zu verbrennen, gelang mir nicht. Das Flämmchen konnte nicht im Brennen erhalten werden, es verlöschte bei der leisesten Bewegung. Desshalb stellte ich mir Gemische von bekanntem Gehalt aus Wasserstoff und Kohlenoxyd dar und verbrannte diese. Sowohl das aus der Menge des erhaltenen Wassers berechnete Wasserstoffgas, als auch das aus der Kohlensäure berechnete Kohlenoxydgas stimmten mit dem bei dem Versuche verbrauchten gut überein.

1) Eine Mischung aus Kohlenoxydgas und Wasserstoffgas im Verhältniss 1 : 10 Vol. gaben beim Verbrennen von 3412,6 C.C. bei 23° C., 757,96 Mm. Bar. und 50 Mm. Wasserdruck = 3067,5 C.C. normal

2,239 Grm. HO = 0,2488 Grm. H und
0,546 Grm. CO_2 = 0,1489 Grm. C.

	Ber.	Gef.
H	0,249 Grm.	0,2488 Grm.
C	0,149 „	0,1489 „

2) Ein anderes Gemenge wurde aus Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältniss 1 : 5 Vol. dargestellt.

2260 C.C. bei 20,5° C., 756,82 Mm. B. und 50 Mm. Wasserdruck = 2053,9 C.C. normal, gaben

1,369 Grm. HO = 0,15211 Grm. H und
0,677 Grm. CO_2 = 0,18463 Grm. C.

	Ber.	Gef.
H	0,153 Grm.	0,1521 Grm.
C	0,184 „	0,1846 „

Leuchtgas.

Von den zahlreichen mit Leuchtgas ausgeführten Versuchen will ich hier nur einige Resultate anführen, ohne mich jedoch zur Zeit auf die naheliegenden Folgerungen einzulassen, welche sich aus derselben ergeben.

I.

Leuchtgas (Steinkohlengas) der Leipziger Gasanstalt am 31. Juli Vormittags der Röhrenleitung im chemischen Laboratorium entnommen.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts aus der Ausströmungszeit ergab 0,435. Das Gas wurde bald nach dem Aufsammeln verbrannt. Der ganz unbedeutende Kohlensäuregehalt des Gases wurde vor der Verbrennung entfernt.

1695 C.C. bei 20° C., 751,6 Mm. B. und 50 Mm. Wasserdruck = 1533 C.C. normal, gaben

1,662 Grm. HO = 0,1848 Grm. H und
1,987 Grm. CO_2 = 0,542 Grm. C.

Demnach würde ein Liter des Gases enthalten:

0,1205 Grm. H und
0,3535 Grm. C.

(Das am Nachmittag desselben Tages der Leitung entnommene Gas gab im Liter:

0,120 Grm. H und
0,351 Grm. C.)

Hierauf wurde eine gemessene Menge des übrigen Gases, um es von den schweren Kohlenwasserstoffen zu befreien, durch starke rauchende Schwefelsäure geleitet. Von den Säuredämpfen wurde es durch Kali befreit und in einem Gasometer aufgefangen, welches genau so wie das oben beschriebene eingerichtet war.

Die hierzu verwendete Säure wurde durch Einleiten der Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in kalt gehaltenes Vitriolöl erhalten. Um sie dem Gase mit recht grosser Oberfläche darzubieten, wurden Bimsteinstücken damit getränkt und das Gas durch die mit diesen gefüllten Röhren in einem sehr langsamen Strome geleitet.

Das Gas zeigte sich vollständig von den schweren Kohlenwasserstoffen befreit (decarburirt). Ein gemessenes Volumen wurde durch rauchende Schwefelsäure nicht mehr verändert. Das spec. Gew. des decarburirten Gases betrug 0,393.

6192,4 C.C. des Leuchtgases gaben 5832,8 C.C. decarburirtes Gas.

Es enthält demzufolge ein Liter des Leuchtgases 58,07 C.C. schwere Kohlenwasserstoffe.

Verbrennung des decarburirten Gases.

1706 C.C. bei 20° C., 752,3 Mm. B. und 63 Mm. Wasserdruck = 1546 C.C. normal, gaben

1,566 Grm. HO = 0,174 Grm. H und

1,558 Grm. CO_2 = 0,4249 Grm. C.

Demnach enthält ein Liter:

0,1125 Grm. H und

0,2748 Grm. C.

Bei einer zweiten Verbrennung desselben Gases gaben 1478 C.C. bei 20,6° C., 751,7 Mm. B. und 63 Mm. Wasserdruck = 1335 C.C. normal,

1,352 Grm. HO = 0,1502 Grm. H und

1,345 Grm. CO_2 = 0,36682 Grm. C,

demzufolge im Liter:

0,1124 Grm. H und

0,2748 Grm. C.

Ursprüngliches Gas enthielt im Liter:	Decarburirtes Gas enthält im Liter:
0,1205 Grm. H und	0,1125 Grm. H und
0,3535 Grm. C.	0,2748 Grm. C.

Es zeigt sich eine Differenz von 0,008 Grm. H und 0,0787 Grm. C und diess ist die Menge des in den 58,07 C.C. (die durch Schwefelsäure verschluckt wurden) enthaltenen Wasserstoffs und Kohlenstoffs.

II.

Leuchtgas der Leipziger Gasanstalt am 7. August Vormittags der Leitung des Laboratorium entnommen.

1469 C.C. bei 19,9° C., 748,94 Mm. B. und 50 Mm. Wasserdruck = 1324,7 C.C. normal, gaben:

1,421 Grm. HO = 0,1579 Grm. H und
1,663 Grm. CO_2 = 0,45355 Grm. C.

Demzufolge würde ein Liter enthalten:

0,119 Grm. H und
0,3424 Grm. C.

(Gas an demselben Tage Nachmittags der Leitung entnommen, gab im Liter:

0,118 Grm. H und
0,3396 Grm. C.)

Auf dieselbe Weise mit rauchender Schwefelsäure behandelt, wie im vorigen Versuch, gaben

6474 C.C. Leuchtgas 6111,3 C.C. decarburirtes Gas.

Ein Liter Leuchtgas enthält demnach 56 C.C. schwere Kohlenwasserstoffe.

1819 C.C. des decarburirten Gases, das wie der Versuch zeigte, kein durch Schwefelsäure absorbirbares Gas enthielt, bei 20° C., 748,94 Mm. Bar. und 63 Mm. Wasserdruck = 1641,9 C.C. normal, gaben:

1,660 Grm. HO = 0,18444 Grm. H und
1,617 Grm. CO_2 = 0,441 Grm. C.

Diess entspricht im Liter:

0,112 Grm. H und
0,269 Grm. C (ein zweiter Versuch gab dieselben Zahlen)

während das ursprüngliche Leuchtgas:

0,119 Grm. H und
0,342 Grm. C

im Liter enthielt.

Die Differenz 0,007 Grm. Wasserstoff und 0,073 Grm. Kohlenstoff entspricht somit dem Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalte der 56 C.C. im Liter enthaltenen schweren Kohlenwasserstoffe.

Man sieht aus diesen Versuchen, dass das Leipziger Gas in seiner Zusammensetzung nur wenig schwankt, eine Thatsache, die sich schon früher bei vielfachen wiederholten Prüfungen durch den Erdmann'schen Gasprüfer ergeben hat.

Noch will ich eine Beobachtung anführen, die ich bei den Versuchen mit Leuchtgas machte, welche recht deutlich

die grössere Löslichkeit der schweren Kohlenwasserstoffe in Wasser zeigt und in Uebereinstimmung mit praktischen Erfahrungen darauf hinweist, dass Leuchtgas bei dergleichen Versuchen nicht längere Zeit über Wasser stehen darf. Am besten bedient man sich bei Aufbewahrung von Leuchtgas als Sperrflüssigkeit einer gesättigten Salzlösung.

Es wurde Leuchtgas am 17. Juni der Leitung entnommen und am anderen Tage untersucht.

Es ergab im Liter:

0,115 Grm. H und
0,322 Grm. C.

Am nächsten Tage zeigte es:

0,114 Grm. H und
0,320 Grm. C.

Mehrere (3 oder 4?) Tage darauf:

0,112 Grm. H und
0,313 Grm. C.

Eine ähnliche Abnahme gab das Gas vom 25. Juli, das ein spec. Gew. von 0,417 zeigte.

	Im Liter Grm. H:	Im Liter Grm. C:
Am 27. Juli	0,115	0,321
Am 29. Juli	0,114	0,312
Am 30. Juli	0,110	0,299

Am 31. Juli Nachmittags der Leitung entnommenes Gas gab an demselben Tage im Liter;

0,120 Grm. H und
0,351 Grm. C.

Am 6. August nur noch

0,119 Grm. H und
0,332 Grm. C.

XXXIX.

Beiträge zur Kenntniss des Indiums.

Von

Dr. Clemens Winkler.

Unter den neuen Metallen, deren Entdeckung im Laufe der jüngsten Jahre wir dem Spectroskop zu verdanken haben, ist das *Indium* dasjenige, dessen chemischer Charakter bis jetzt am wenigsten erforscht wurde.

In Erwägung dessen, halte ich es für statthaft, die Erfahrungen, welche ich bei Beschäftigung mit dem genannten Metalle während meiner Musestunden sammelte, der Oeffentlichkeit zu übergeben. Bin ich auch nur im Stande, Unvollkommenes und Lückenhaftes zu bieten, so wird mein Referat doch eine ohngefähre Charakteristik des Indiums geben, vor Allem aber Andere zu weiterem Forschen über dasselbe anregen. Ich hoffe und wünsche letzteres um so aufrichtiger, als Zeit und Verhältnisse mir eine gründliche, geregelte Weiterführung des Begonnenen nicht gestatten und ich mich vorläufig mit der Feststellung des Wenigen begnügen muss, was im Nachstehenden mitzutheilen ich mir erlaube.

I. Vorkommen des Indiums.

Das Indium scheint ein zeitweiliger, aber immerhin seltener Begleiter der Zinkblende zu sein, in welcher es jedenfalls in geschwefeltem Zustande vorhanden ist. Eigentliche Indiummineralien sind bis jetzt noch nicht aufgefunden worden. Soviel mir bekannt, hat man zur Zeit erst in einigen Zinkblenden Indium nachgewiesen: in derjenigen von Freiberg, deren spectralanalytische Untersuchung zur Entdeckung des neuen Metalls führte und in der schwarzen Blende von Breitenbrunn in Sachsen, dem *Christophit*, welchen ich, auf Veranlassung des Herrn Oberbergraths Breithaupt, analysirte und dabei einen Indiumgehalt von 0,0062 p.C. darin auffand. Dagegen war ich nicht im Stande, Indium in der dem Christophit verwandten, schwarzen Blende von Turcz in Ungarn nachzuweisen und ebensowenig entdeckte ich es im

schlesischen Galmei und dem daraus gewonnenen Zink und Cadmium. Endlich fand Böttger Indium im Flugstaube der Zinkröstöfen auf Juliushütte bei Goslar, in welcher Zinkerze aus dem Rammelsberge bearbeitet werden.

Während die Blenden das Indium jedenfalls als Schwefelmetall enthalten, fand Hoppe-Seyler dasselbe in anderer, nicht näher bestimmbarer Form in einem Wolframerz von unbekanntem Fundort und ferner im Wolfram von Zinnwald. Letzteres enthielt 0,0228 p.C. In *).

Ich habe im Laufe der Zeit viele Mineralien, allerdings ohne vorhergängige Concentration ihres etwaigen Indiumgehalts, vor den Spalt des Spectroskops gebracht, aber nie fand ich eines darunter, welches die gesuchte Reaction gegeben hätte. Es hat somit den Anschein, als ob das Vorkommen des Indiums in der Natur überhaupt ein sehr spärliches sei oder dass es in den meisten Fällen die Rolle eines schwer entdeckbaren Trabanten spiele.

II. Darstellung des Indiums.

Die Gewinnung des Indiums aus *Zinkblende* ist eine mühevolle und wenig lohnende Arbeit, wenn man genöthigt ist, dieselbe im Kleinen auszuführen. Schon die quantitative Bestimmung des Indiumgehalts einer Blende bietet mancherlei Schwierigkeiten, weil man, um ein richtiges Resultat zu erhalten, mehrere hundert Gramm zur Untersuchung verwenden muss. Dazu kommt, dass die bis jetzt als indiumführend bekannten Blenden einen erheblichen Eisengehalt besitzen, der nur mit Mühe von der verschwindend kleinen Menge vorhandenen Indiums getrennt werden kann.

Dagegen würde sich Zinkblende ganz gut zur Gewinnung von Indium eignen, wenn man dereinst in die Lage kommen sollte, dieses in grösserem Maassstabe zu produciren. Die zu verarbeitende Blende wird fein gepocht, oder besser, gemahlen und bei ganz dunkler Rothglühhitze vollständig abgeröstet. Das Röstgut enthält, neben viel schwefelsaurem Zinkoxyd, fast alles Indium als Sulfat, ausserdem aber nur wenige

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **140**, 247; dies. Journ. **100**, 381.

andere, lösliche Metallsalze. Beim Auslaugen derselben mit Wasser erhält man eine farblose, schwach eisenoxydulhaltige Lösung, aus welcher, bei Berührung mit Zink, besonders in der Siedhitze, alles Indium, nebst vorhandenem Kupfer, Cadmium, Blei u. s. w. metallisch abgeschieden wird. Der ausgelaugte Rückstand besitzt meist gelbe bis gelbbraune Farbe und besteht zur Hauptsache aus eisenhaltigem Zinkoxyd. Bei Anwendung dieses Verfahrens auf Christophit von Breitenbrunn fiel derselbe sehr eisenreich aus, enthielt aber nur noch so wenig Indium, dass dasselbe in 500 Grm. Untersuchungsmaterial kaum nachgewiesen werden konnte.

Sollte das Indium jemals industrielle Bedeutung erhalten, so wäre dieser oder ein ähnlicher Weg wohl der zweckmässigste, grössere Mengen desselben nebenher zu gewinnen. Wäre es z. B. möglich, die Tausende von Centnern Zinkblende und zinkischer Erze, welche allein auf den Freiberger Hütten alljährlich zur Verarbeitung kommen, nach geeigneter Vorröstung, einem Auslaugprocess zu unterwerfen, welche Quantitäten des seltenen Metalls liessen sich daraus erhalten!

Die Vermuthung, dass diejenigen Producte, welche in der ersten Periode der Zinkdestillation übergehen, der *Zinkstaub*, das *Zinkgrau*, einen besonders hohen Indiumgehalt besitzen möchten, wie sie sich bekanntlich durch Reichthum an Cadmium auszeichnen, fand ich nicht bestätigt. Zinkgrau von den Muldner Hütten bei Freiberg enthielt 0,0131 p.C. Indium, während der Gehalt des daselbst erzeugten Zinks bekanntlich das Drei- bis Vierfache davon beträgt. Der Grund dieser Wahrnehmung liegt darin, dass Indium bei Weitem nicht so flüchtig ist, als man vermuthen könnte; das Nähere hierüber soll unten besprochen werden.

Für die Darstellung des Indiums im Kleinen ist bis jetzt das *Freiberger Zink* das beste Material geblieben. Dasselbe giebt, wie früher schon beschrieben, beim Auflösen in unzureichender, verdünnter Schwefelsäure und nachherigem Kochen oder wochenlangem Stehenlassen der Flüssigkeit mit dem ungelöst verbliebenen Zink, einen schwammigen Rückstand von Blei, Kupfer, Cadmium, Arsen und Indium. Derselbe beträgt gewöhnlich 2 p.C. des angewandten Zinks und ent-

hält 2 bis 2,5 p.C. In. So gaben z. B. 10 Kilogrm. Zink 208 Grm. Rückstand, aus denen wiederum 4,312 Grm. Indium erhalten wurden.

Zur Verarbeitung dieses Auflösrückstandes auf Indium habe ich mannichfache Wege eingeschlagen, die schneller oder langsamer zum Ziele führten und theilweise schon beschrieben worden sind. Es möge genügen, diejenige Methode hier mitzutheilen, welche ich schliesslich als die zweckmässigste erkannte.

Der Rückstand wird in einer geräumigen Porcellanschaale mit ohngefähr der gleichen Menge gewöhnlicher, concentrirter Schwefelsäure zu einem Brei angerührt und das Gemisch sich einige Zeit hindurch überlassen. Meist tritt sogleich starke Erhitzung ein, die sich in rapider Weise bis zur Verdampfung von Schwefelsäurehydrat steigert und zuletzt erstarrt das Ganze zu einer trocknen, bröckligen Masse von grauweisser Farbe. Diese wird in Thontiegel gefüllt und darin unter die kaum sichtbar glühende Muffel gebracht, woselbst sie verbleibt, bis der Schwefelsäureüberschuss beinahe abgeraucht ist und sich nur noch ein mässiges Dampfen zeigt. Der Inhalt der Tiegel besitzt nun vollkommen weisse Farbe; er wird zerrieben, in kaltes Wasser eingetragen und dieses, unter häufigem Umrühren, bis nahe zum Kochen erhitzt. Dabei gehen nur die Sulfate des Kupfers, Cadmiums, Zinks, Eisens und Indiums in Lösung, während das die Hauptmenge betragende schwefelsaure Bleioxyd ungelöst bleibt und einen schweren, feinpulvrigen Niederschlag bildet. Derselbe wird durch Auf- und Abgiessen von heissem Wasser völlig ausgewaschen und die gesammte Flüssigkeit filtrirt. Durch Versetzen derselben mit überschüssigem Ammoniak, in der von den Entdeckern angegebenen Weise, erhält man einen Niederschlag von eisenhaltigem Indiumoxyd, dem noch geringe Mengen Zink und Cadmium anhaften. Derselbe wird gut ausgewaschen, in der gerade hinreichenden Menge Chlorwasserstoffsäure gelöst, das in der Lösung enthaltene Eisenoxyd durch schweflige Säure zu Oxydul reducirt und das Indium bei abgehaltener Luft durch kohlensauren Baryt ausgefällt. Will man es ganz eisenfrei haben, so muss letztere

Operation noch ein- oder auch noch mehrere Male wiederholt werden.

Sehr zweckmässig zur Befreiung des rohen Indiumoxyds von einem Eisengehalt ist auch das folgende Verfahren:

Die salzsaure Lösung des Oxyds wird mit der ohngefähr äquivalenten Menge reinem Chlornatrium versetzt und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Den fast neutralen Salzrückstand löst man in viel kaltem Wasser und sättigt die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff. Es fällt hierbei das meiste Indium als Schwefelmetall (Niederschlag I). Das Filtrat, welches jetzt stark sauer reagirt, wird wieder zur Trockne gebracht, der Rückstand abermals in Wasser aufgenommen und die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt. Es fällt ein fernerer, kleiner Theil reines Schwefelindium (Niederschlag II). Bei nochmaliger Wiederholung dieser Operation mit dem Filtrat fällt nur noch wenig gelbes Schwefelmetall (Niederschlag III) und in der Flüssigkeit ist, neben Eisenoxydul, das Indium nur noch spurenweise vorhanden. Man fällt daher letztere, nach vorhergegangener Oxydation, mit Ammoniak und giebt den Niederschlag (IV) einer späteren Bereitung bei. Als z. B. 8,8 Grm. eisenhaltiges Indiumoxyd in solcher Weise behandelt wurden, erhielt man aus

Niederschlag I 6,77 Grm. Indiumoxyd,
„ II 1,74 „ „
„ III 0,09 „ „
„ IV 0,18 indiumhaltiges Eisenoxyd.

Absolut frei von Eisen ist auch dieses Indiumoxyd noch nicht und um die letzten Spuren dieses überaus hartnäckig anhaftenden Metalls zu beseitigen, ist es nöthig, das soeben beschriebene Verfahren noch mehrmals zu wiederholen.

Um das in solcher Weise erhaltene Oxyd in Metall überzuführen, kann man mehrere Wege einschlagen. Reduction durch *Kohle* oder *kohlenstoffhaltige Flüsse* ist nicht zu empfehlen, weil dieselbe eine ziemlich hohe Hitze erfordert und der Punkt, bei welchem die Sauerstoffabgabe stattfindet, demjenigen nahe liegt, bei dem das Indium verdampft. Verluste sind daher in diesem Falle unvermeidlich.

Die Reduction des Indiumoxyds durch *Wasserstoffgas*, welche bei schwacher Glühhitze erfolgt, ist zwar auch mit einigem Verluste verknüpft, aber doch in solchen Fällen empfehlenswerth, wo man es mit verhältnissmässig geringen Mengen zu thun hat. Sie liefert das Metall in Form unzähliger kleiner Kügelchen, die, behufs ihrer Vereinigung, unter einer Decke von Cyankalium erhitzt werden müssen.

Wie die Entdecker schon mitgetheilt haben, brennt das aus dem Reductionsgefäss ausströmende Wasserstoffgas mit schön violblauer Flamme und diese Färbung lässt sich selbst dann nicht beseitigen, wenn man das Gas durch verdünnte Säuren streichen lässt. Ebensowenig erfolgt beim Erhitzen desselben eine Zersetzung. Fängt man aber dergleichen Gas über Wasser auf und lässt es mehrere Stunden in einer gesperrten Glocke stehen, so legen sich äusserst dünne, graue Häutchen an die Gefässwände an und lassen sich beim Umschwenken mit Hülfe des Sperrwassers abspülen. Sie bestehen aus metallischem Indium und nach ihrer Ausscheidung brennt das Gas ohne Farbe.

Sonderbar ist es, dass man kein blaubrennendes Gas erhält, wenn man ein compactes Stück Indium in Wasserstoff zum starken Glühen erhitzt. Es scheint, dass die Bildung der unzähligen kleinen Metallkügelchen, welche man bei der Reduction des Indiumoxyds beobachtet und welche dem Gase eine sehr bedeutende Oberfläche darbieten, die Ursache der auftretenden Indiumverdampfung ist. Denn, dass jenes blaubrennende Gas eine *chemische* Verbindung von Indium mit Wasserstoff sei, lässt sich kaum annehmen. Schon die Art und Weise der Entstehung spricht gegen eine solche Ansicht. Indiumhaltige Schwefelsäure oder Salzsäure entwickelt mit Zink kein blaubrennendes Gas und ebensowenig erhält man ein solches beim Auflösen indiumhaltigen Zinks oder des Indiums selbst.

Hat man grössere Quantitäten Indiumoxyd zu reduciren, so dürfte folgende Methode die empfehlenswertheste sein:

Man schichtet das feingeriebene Oxyd mit ohngefähr dem gleichen Gewichte in dünne Scheiben geschnittenen *Natriums*, drückt das Gemenge fest in einen grossen Porcellan-

tiegel und bedeckt es mit einer starken Schicht von wasserfreiem Chlornatrium. Den Porcellantiegel setzt man hierauf in einen passenden Thontiegel, versieht diesen mit einen Deckel und bringt das Ganze unter die Muffel oder in einen Windofen. Anfangs giebt man schwaches Feuer, steigert aber die Hitze, sobald das knatternde Geräusch vorüber ist, allmählich bis zur mässigen Rothgluth. Sodann lässt man den Tiegel erkalten und schlägt ihn auf. Man findet das Chlornatrium geschmolzen und darunter einen einzigen grossen Regulus, welcher aus einer Verbindung von Indium mit Natrium besteht. Metallverdampfung ist nie zu bemerken.

Um den Regulus vom grössten Theile seines Natriumgehalts zu befreien, zerschlägt man ihn in kleinere Stücke, was bei seiner Sprödigkeit mit Leichtigkeit erfolgt, und wirft diese in kaltes Wasser. Sie entwickeln hierbei heftig Wasserstoffgas und lassen sich nach einiger Zeit zerdrücken. Dabei zeigt sich, dass sie aus lauter parallel an einander gelagerten Stängelchen von mattglänzender, grauer Farbe bestehen. Man wäscht dieselben wiederholt mit frischem Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether, damit sie rasch abtrocknen. Hierauf erwärmt man sie in einem Porcellantiegel und übergiesst sie mit geschmolzenem Cyankalium, womit man sie noch einige Zeit erhitzt. Dadurch schmelzen sie aufs neue zu einem Regulus zusammen, der nun mit Wasser kein Wasserstoffgas mehr entwickelt, aber noch immer einen erheblichen Natriumgehalt besitzt. Er hat vollkommen die Sprödigkeit und die Farbe von Arsennickel. Um aus dieser Verbindung den Natriumgehalt zu entfernen und das Indium rein zu erhalten, verfährt man folgendermassen:

In einem Porcellantiegel schmilzt man eine kleine Partie kohlensaures Natron ein, so dass der Boden desselben 1 bis 2 Mm. hoch davon bedeckt ist. Sodann nimmt man ein Stück des Regulus von nicht mehr als einem, höchstens zwei Gramm Gewicht in die Zange, hält es kurze Zeit über die Flamme, um es anzuwärmen und lässt es mitten in das geschmolzene Salz fallen. Sofort wird es flüssig und geräth in treibende, rotirende Bewegung, unablässig gelbe Natriumflammen ausstossend. Nach kurzer Zeit treten, ähnlich wie beim Blick

des Arsennickels auf Borax, Schüppchen von Indiumoxyd auf, die sich in immer grösserer Menge erzeugen und endlich den ganzen Metallspiegel mit einer Haut überziehen. In diesem Momente ist das Indium rein und frei von Natrium; man hebt den Tiegel von der Flamme, lässt ihn erkalten und nimmt den Regulus heraus. Er zeigt sich jetzt vollkommen dehnbar und lässt sich mit Leichtigkeit zu Blech walzen.

So bequem und gefahrlos die Reduction des Indiumoxyds auf diesem Wege vor sich geht, so bedenklich ist die des Chlorindiums durch Natrium. Als 15 Grm. wasserfreies Chlorindium mit 10 Grm. Natrium unter einer Kochsalzdecke über der Gasflamme erhitzt wurden, trat noch weit unter dem Glühpunkte eine Explosion, begleitet von lautem Knall, ein; der Tiegel wurde in tausend Splitter zertrümmert, die, nebst brennendem Indium und Natrium weit umher und bis in die entferntesten Ecken des Arbeitszimmers geschleudert wurden.

III. Eigenschaften des Indiums.

Die Eigenschaften des Indiums sind im Allgemeinen bereits von den Entdeckern mitgetheilt worden und eine nochmalige Aufzählung derselben dürfte überflüssig sein. Nur die noch vorhandenen Lücken sollen, soweit diess möglich, ergänzt werden.

Das Indium ist durchgängig dicht und homogen und niemals konnte krystallinische Structur an demselben wahrgenommen werden. Saugt man es in geschmolzenem Zustande in eine dünnwandige Glasröhre, so zersprengt es diese beim Erkalten nicht, wie es diejenigen leichtflüssigen Metalle thun, welche Neigung zum Krystallisiren haben, sondern es erstarrt ruhig und ohne merkliche Volumenveränderung darin.

Das specifische Gewicht des Indiums scheint bei der Bearbeitung des letzteren keine Veränderung zu erfahren. Ein geschmolzenes Stück Indium, 4,834 Grm. wiegend, hatte bei 16,8° C. das spec. Gew. von 7,421. Nach dem Hämmern im Stahlmörser wurde dasselbe zu 7,422 und nach dem Auswalzen zu dünnem Blech = 7,420 gefunden.

Der *Schmelzpunkt* des Indiums liegt sehr niedrig. Er wurde folgendermassen bestimmt:

Ein Streifen starken Indiumblechs von ohngefähr 12 Grm. Gewicht wurde um das Quecksilberende eines Thermometers gewickelt und das Ganze mittelst eines Korks im Innern einer Probirröhre befestigt. Diese wurde nun vertikal in ein Bad von geschmolzenem Paraffin gesenkt und die Erhitzung bis zum Schmelzen des Indiumblechs fortgesetzt. Als dieses eintrat, zeigte der Thermometer 176° C.

Obgleich leichter schmelzbar, so ist doch das Indium weit schwerer flüchtig, als Zink und Cadmium und es gelang mir nicht, dasselbe in Glasgefässen in der Wasserstoffatmosphäre zu destilliren. Während Cadmium, welches sich in einer Kugelröhre befand, durch welche ein Strom von Wasserstoffgas strich, sich schon bei dunkler, Zink sich bei heller Glühhitze verflüchtigen liess, bildete das Indium, selbst bei der Temperatur, in welcher die Röhre zusammenschmolz, ein glänzendes Metallbad, ohne dass sich im Austrittsrohr ein glänzender Spiegel oder sonst ein Merkmal von Verdampfung gezeigt hätte. Die Flamme des austretenden Gases nahm dabei, wie oben schon erwähnt wurde, keine blaue Farbe an und auch bei mehrfacher Wiederholung des Versuchs liess sich diese nicht hervorrufen.

Unter den ihm verwandten Metallen, Zink und Cadmium ist Indium das elektronegativste, Zink das elektropositivste und die Stellung derselben in der elektrochemischen Spannungsreihe würde somit durch

$$- \text{In, Cd, Zn} +$$

ausgedrückt werden. Demgemäss wird Indium sowohl durch Zink, als durch Cadmium aus seinen Lösungen metallisch niedergeschlagen.

Schliesst man Bleche von Indium, Cadmium und Zink gemeinschaftlich in einen feuchte, kohlensäurehaltige Luft enthaltenden Raum ein, so oxydirt sich nur das Zink, während Indium und Cadmium blank bleiben. Entfernt man das Zink, so beginnt das Cadmium sich allmählich mit einer weissen Oxydhaut zu überziehen und der Metallglanz des Indiums verschwindet nicht; setzt man endlich dieses allein dem Einfluss von Wasser und Kohlensäure aus, so oxydirt es sich allerdings auch, aber entschieden langsamer als die anderen

beiden Metalle, vorausgesetzt, dass es rein ist. Eisenhaltiges Indium rostet nicht mit weisser, sondern mit gelber Farbe und die Oxydation scheint sich vorzugsweise auf das vorhandene Eisen zu erstrecken.

Die Lage der beiden *Linien*, welche das Indium und dessen Verbindungen vor dem Spectroskop gaben, ist bekannt; es sei nur noch erwähnt, dass sich, wenn man die Leuchtgasflamme mit einem Brenner vertauscht, aus welchem Wasserstoffgas *unter Druck* ausströmt, beim Einbringen von Indium in dessen Flamme nicht zwei, sondern vier Linien zeigen und zwar, ausser der violetten α Linie, drei blaue, von denen die schon bekannte, In β, die intensivste ist. Ich beobachtete dieselben schon vor Jahresfrist in Gemeinschaft mit Herrn Prof. Dr. Wunder in Chemnitz.

IV. Aequivalent des Indiums.

Das Aequivalent des Indiums wurde von den Entdeckern = 37,07 und 37,19 gefunden, während meine Bestimmungen die Zahl 35,918 ergaben.

Neuerdings nun wendete ich unter Anderem die Methode auf das Indium an, mit deren Hülfe ich vor einiger Zeit die Aequivalente von Kobalt und Nickel ermittelte und allerdings mit wesentlich anderem Erfolge.

0,4741 Grm. reinstes Indiummetall wurden mit völlig neutralem, mehrfach umkrystallisirten Natriumgoldchlorid bis zur vollkommnen Umsetzung behandelt. Das ausgeschiedene Gold wog 0,8205 Grm., woraus sich das Aequivalent zu 37,730 berechnet.

Bei einem anderen Versuche fällten 0,8445 Grm. In 1,4596 Grm. Au. Diess führt auf die Aequivalentzahl 37,800.

Um die Gewissheit zu erlangen, dass die Ursache der Differenz zwischen den jetzt und früher gefundenen Zahlen nicht in einer Fehlerhaftigkeit der Methode liege, schlug ich ausserdem nochmals das zuerst angewendete Verfahren ein. 1,124 Grm. reines Indium wurden in einem geräumigen Platintiegel mittelst Salpetersäure gelöst, die Lösung im Wasserbade abgedampft und der Rückstand höchst vorsichtig so lange erhitzt, bis alle Salpetersäure ausgetrieben und reines

Indiumoxyd zurückgeblieben war. Dieses wog 1,3616 Grm., woraus sich In = 37,845 berechnet.

Bei gleicher Behandlung gaben ferner 1,0150 Grm. Indium 1,2291 Grm. Oxyd; demnach In = 37,879. Endlich wurden 0,6376 Grm. Indium in Salpetersäure gelöst und die Lösung in der Siedhitze mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet; hierauf wurde er sorgfältig vom Filter abgelöst, dieses für sich eingeäschert und das Ganze geglüht. Erhalten wurden 0,7725 Grm. InO, was dem Aequivalente In = 37,811 entspricht.

Die Zusammenstellung dieser Zahlen ergiebt

In = 37,730
37,800
37,845
37,879
37,811
37,813 im Mittel.

V. Verbindungen des Indiums.

A. Oxyde.

a) Indiumsuboxyd.

Setzt man Indiumoxyd einer gelinden Erhitzung im Wasserstoffstrome aus, so giebt es einen Theil seines Sauerstoffs ab und verwandelt sich in ein Suboxyd von deutlich ausgesprochenem Charakter und bestimmter Zusammensetzung.

Nimmt man die Erhitzung des Indiumoxyds in einer Kugelröhre vor, welche in erhitztes Paraffin eingesenkt ist, so bemerkt man, wenn die Temperatur auf 180 bis 190° gestiegen ist, eine Veränderung der Farbe in *Grün* oder *Blaugrün*, begleitet von erheblicher Wasserbildung. Erhöht man die Temperatur auf 220 bis 230°, so wird das Grün schmutzig und beginnt ins *Graue* überzugehen, setzt man endlich die Erhitzung über der Lampe bis auf ca. 300° fort, so nimmt das Oxyd tief *schwarze* Farbe an und die Wasserbildung hört auf. Sie beginnt jedoch plötzlich wieder, wenn man das Feuer bis zum schwachen Glühen der Röhre verstärkt; gleichzeitig aber treten aus der schwarzen Masse kleine silberglänzende Metallkügelchen heraus, das Volumen derselben vermindert

sich auffallend und wenige Augenblicke darnach ist vollkommene Reduction zu Metall eingetreten. In demselben Momente aber beginnt auch das austretende Wasserstoffgas *blau* zu brennen, ein deutliches Zeichen von Indiumverdampfung.

Der schwarze Körper, welcher sich bei ca. 300° bildet, ist *Indiumsuboxyd*. Es stellt ein leichtes, lockeres Pulver dar, welches, wenn es vor dem vollständigen Erkalten mit Luft in Berührung kommt, sich höchst pyrophorisch zeigt und sich, jedoch ohne sichtbares Erglimmen, sogleich wieder in gelbes Indiumoxyd verwandelt. Beim Schütteln mit Quecksilber giebt es an dieses kein Metall ab; von concentrirter Salpetersäure wird es, unter Stickoxydentwickelung, augenblicklich in salpetersaures Indiumoxyd übergeführt, dagegen äussern verdünnte Säuren anfangs nur schwache Wirkung auf dasselbe. Es hängen sich allmählich an die einzelnen Partikel Bläschen von Wasserstoffgas und nach und nach erfolgt vollständige Auflösung, ohne dass sich erkennen liesse, ob derselben eine Zerlegung des Suboxyds in Oxyd und Metall vorhergegangen sei.

Die Zusammensetzung des Indiumsuboxyds entspricht der Formel In_2O.

Die Untersuchung geschah dadurch, dass eine gewogene Quantität Indiumoxyd so lange in einem Strome reinen und trocknen Wasserstoffgases bis zu 300° erhitzt wurde, bis das Gewicht constant blieb. Dabei gaben 1,249 Grm. InO 1,141 Grm. In_2O.

		Ber.	Gef.
2In	75,6	90,44	90,34
O	8,0	9,56	9,66
In_2O	83,6	100,00	100,00

Wie oben gesagt wurde, ändert sich die Farbe des Indiumoxyds, vor dessen Uebergang in Suboxyd, in Grün oder Blaugrün und später in Grau um. Es stellte sich heraus, dass die derartig gefärbten Producte Verbindungen von Oxyd mit Suboxyd sind. Ich lasse es jedoch dahingestellt, ob dieselben in der That nach stöchiometrischen Verhältnissen erfolgen, oder ob die Formelaufstellungen, welche ihre Analysen zulassen, auf Rechnung des Zufalls zu setzen sind.

Als 9,179 Grm. Indiumoxyd längere Zeit in der Wasserstoffatmosphäre auf 190—200° erhitzt wurden, war die Farbe der angewendeten erbsengrossen Stücken bis in den Kern hinein gleichmässig grün geworden. Dabei hatte sich das Gewicht auf 8,946 Grm. vermindert. Hieraus berechnet sich die Formel In_7O_6 oder $5InO + In_2O$, welche verlangt

		Ber.	Gef.
7In	264,6	84,64	84,68
6O	48,0	15,36	15,32
$5InO + In_2O$	312,6	100,00	100,00

Der Uebergang vom Grün nach Grau erfolgt bei etwas höherer Temperatur, ohngefähr bei 230°. Als 1,0127 Grm. Indiumoxyd im Wasserstoffstrom dieser Hitze ausgesetzt wurden, sank ihr Gewicht auf 0,9785 Grm. und hiernach könnte man der grauen Verbindung die Formel In_6O_5 oder $4InO + In_2O$ beilegen:

		Ber.	Gef.
6In	226,8	85,00	85,41
5O	40,0	15,00	14,59
$4InO + In_2O$	266,8	100,00	100,00

Sowohl die grüne, als die graue Verbindung theilen mit dem Indiumsuboxyd die Eigenschaft, sehr pyrophorisch zu sein. Beim leisesten Erhitzen an der Luft verwandeln sie sich in gelbes Indiumoxyd.

Ob übrigens die auffallende grüne oder bläuliche Färbung, welche das Indiumoxyd beim Erhitzen in reducirenden Gasen annimmt, wirklich der dabei entstehenden Verbindung eigenthümlich und ob sie nicht die Folge eines geringen Eisengehaltes ist, möchte durch das oben Gesagte noch nicht zweifellos dargethan sein. Denn es besitzt diese Färbung nicht immer die gleiche Intensität und Nüance. Zuweilen ist das Grün beinahe von der Tiefe des grünen Ultramarins, oft aber auch ganz blass, lauchartig. Als einst eine Quantität Indiumoxyd von mehr als 10 Grm. in einem grossen Porcellantiegel mit Gaszuführungsrohr über der Weingeistlampe im Wasserstoffstrome erhitzt wurde, um sie zu Metall zu reduciren, zeigte sich nach Beendigung des Versuchs, dass die Hitze zur völligen Reduction des Oxyds nicht ausgereicht hatte. Zwar fanden sich am Boden einige Metallkugeln und

darüber eine Schicht Suboxyd vor; der grösste Theil des Oxyds aber bildete Stücken von gleichmässig *lichtblauer* Farbe; die schwach gebläuter Stärke ähnelten. Es war dieses Oxyd von grösster Reinheit und die Untersuchung liess es zweifelhaft, ob wirklich Spuren von Eisen darin vorhanden seien oder nicht. Erhitzte man die bläulichen Stücken an der Luft, so verschwand das Blau und an seiner Stelle kam die dem Indiumoxyd eigenthümliche erbsgelbe Farbe zum Vorschein.

b) Indiumoxyd.

Erhitzt man Indium bis wenige Grade über seinen Schmelzpunkt, so bildet es ein blankes Metallbad, ohne dass sich Oxydation bemerklich macht. Steigert man die Temperatur, so entstehen graue Häute von Suboxyd, die bei noch weiter gehender Erhitzung die Regenbogenfarben durchlaufen und endlich gelb werden. Tritt lebhaftes Glühen ein, so verbrennt das Indium mit violblauer Flamme und braunem Rauch zu Indiumoxyd, welches die Tiegelwände gelb beschlägt. Dasselbe ist stets dicht und schwer und zeigt niemals die flockige Beschaffenheit der bei der Verbrennung von Zink entstehenden *lana philosophica.*

Von Säuren wird das Indium leicht aufgelöst und es verhält sich gegen dieselben dem Cadmium ähnlich. Mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure entbindet es ziemlich langsam Wasserstoffgas, in concentrirter Chlorwasserstoffsäure löst es sich, zumal beim Erwärmen, schnell und unter starker Gasentwickelung auf und auch mit kalter, *concentrirter* Schwefelsäure giebt es Wasserstoffgas, während wasserfreies schwefelsaures Indiumoxyd sich als dichtes, schweres Pulver abscheidet. Salpetersäure löst das Indium in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch unter Entwickelung von Stickoxydgas; Essigsäure ist ohne Wirkung und ebensowenig übt kochende, concentrirte Kalilauge eine solche darauf aus.

Durch Glühen des Hydrats erhalten, bildet das Indiumoxyd erbsgelbe Stücken von verschiedener Beschaffenheit, je nach den Umständen, unter denen jenes gefällt worden war. Meist sind die Stücken leicht zerreiblich, matt und undurch-

sichtig; zuweilen sind sie durchscheinend, hornig, hart und von dicht honiggelber Farbe.

Da es äusserst schwierig ist, das Indiumoxyd absolut eisenfrei darzustellen, so lässt sich, wie beim Suboxyd, auch hier die Frage aufwerfen, ob die Gelbfärbung demselben in der That eigenthümlich sei. Sicher ist, dass die gelbe Farbe des Oxyds, je nach der Höhe oder der Geringfügigkeit seines Eisengehalts, an Intensität gewinnt oder verliert. Eine Partie strohgelbes Indiumoxyd mit einem Eisengehalte von 0,81 p.C. wurde z. B. behufs weiterer Reinigung in Salzsäure gelöst, die Lösung, unter Zusatz von Chlornatrium, bei 100° zur Trockne gebracht, der Rückstand in viel Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das vollkommen ausgewaschene Schwefelindium wurde wieder gelöst und überhaupt, in gleicher Weise wie das Indiumoxyd, noch sechsmal behandelt. Etwaigen Verunreinigungen durch eisenhaltigen Staub, Filtrirpapier u. s. w. wurde auf das Sorgfältigste vorgebeugt. Von jeder Fällung wurde eine Probe zurückbehalten und diese in Indiumoxyd übergeführt. Beim nachherigen Vergleichen der sämmtlichen Proben stellte sich heraus, dass die Farbe des Indiumoxyds nach jeder Fällung etwas, wenn auch um weniges heller geworden war. Das Endproduct erschien nur noch blass erbsgelb, zeigte sich aber frei von Eisen, während namentlich in den zuerst erhaltenen Proben noch Spuren dieses Metalls nachgewiesen werden konnten. Besitzt also, wie es hiernach scheint, Indiumoxyd wirklich gelbe Farbe, so ist dieselbe doch jedenfalls *ganz licht* und man kann bei dunkelgelben Ansehen des Präparats einen Eisengehalt desselben sicher voraussetzen.

Beim jedesmaligen Erhitzen des Indiumoxyds wird seine Farbe dunkler und in der Glühhitze erscheint sie rothbraun.

Schmelzbar und flüchtig scheint Indiumoxyd nicht oder nur sehr schwierig zu sein. Einige Grammen desselben im Platintiegel dreistündiger, heftiger Weissglühhitze ausgesetzt, verloren weder an Gewicht, noch zeigte sich ihr Ansehen verändert.

Die Zusammensetzung des Indiumoxyds wurde durch

Oxydation reinen Metalls mittelst Salpetersäure und Ueberführung des salpetersauren Salzes in Oxyd ermittelt. Letzteres geschah entweder durch Zerlegung mit Ammon oder durch vorsichtiges Glühen. Dabei gaben

1) 0,6376 Grm. Indium 0,7725 Grm. Indiumoxyd;
2) 1,0150 Grm. Indium 1,2291 Grm. Indiumoxyd;
3) 1,1240 Grm. Indium 1,3616 Grm. Indiumoxyd.

			Gef.		
		Ber.	1.	2.	3.
In	37,8	82,53	82,54	82,59	82,55
O	8,0	17,47	17,46	17,41	17,45
InO	45,8	100,00	100,00	100,00	100,00

Durch Kohlenstoff, Wasserstoff und Natrium wird das Indiumoxyd, wie schon beschrieben, zu Metall reducirt.

Das Indiumoxyd besitzt bedeutende Verwandtschaft zu den Säuren und beim Zusammenbringen mit denselben tritt gemeiniglich Erhitzung ein. Die Indiumsalze sind zum grössten Theil in Wasser löslich, schmecken unangenehm metallisch und besitzen keine Farbe, falls die Säure nicht gefärbt ist. Ihr Verhalten gegen die gebräuchlichsten Reagentien ist folgendes:

Ammoniak: Weisse Fällung im Ueberschuss unlöslich.

Kali und Natron: Weisse Fällung im Ueberschuss löslich, Lösung sich aber bald wieder trübend.

Kohlensaures Ammoniak: Weisser, gallertartiger Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich, beim Kochen der Lösung unter Kohlensäureentwickelung wieder ausfallend.

Kohlensaures Natron: Weiss, gallertartig, im Ueberschuss unlöslich.

Zweifach kohlensaures Natron: Weiss, unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels. Die Entstehung des Niederschlags ist von Kohlensäureentwickelung begleitet.

Kohlensaurer Baryt: Weisser Niederschlag. Fällung vollständig.

Phosphorsaures Natron: Weisser, voluminöser Niederschlag, im Aetzkali löslich, die Lösung sich bald trübend.

Schwefelwasserstoff scheidet aus neutralen oder essig-

sauren Lösungen alles Indium als gelbes Schwefelmetall aus. Stark saure Lösungen, Mineralsäuren enthaltend, bleiben unverändert. Aus alkalischen Lösungen fällt das Schwefelindium mit weisser Farbe.

Schwefelammonium: Weisser, voluminöser Niederschlag.

Oxalsäure fällt nur aus concentrirten, neutralen Lösungen ein weisses Krystallpulver. Fällung unvollständig.

Ferrocyankalium: Weisse Fällung.

Ferridcyankalium: Keine Veränderung.

Galläpfeltinctur: Keine Veränderung.

Einfach chromsaures Kali: Gelber Niederschlag.

Zweifach chromsaures Kali: Keine Fällung.

c) Indiumoxydhydrat.

Ammoniak bringt in Indiumlösungen einen weissen Niederschlag von Oxydhydrat hervor. Je nach den Umständen, unter welchen die Fällung erfolgt, ist die äusserliche Beschaffenheit desselben eine verschiedene. Nimmt man die Fällung in der Kälte vor, so erscheint das Präcipitat voluminös und gallertartig, ähnlich dem Thonerdehydrat; gleich diesem trocknet es an der Luft zu weissen, hornigen, durchscheinenden Stücken zusammen, welche beim Glühen ein hartes, halbdurchsichtiges Oxyd von lichtgelber, zuweilen auch völlig weisser Farbe liefern.

Erhitzt man dagegen die Indiumlösung, vor dem Zusatz des Ammoniaks, bis nahe zum Kochen und erhält sie nach vollbrachter Fällung noch einige Zeit in dieser Temperatur, so verliert der anfangs gelatinöse Niederschlag das Drei- bis Vierfache an Volumen und wird schwer und dicht. Er setzt sich dann, bis auf eine schwache Trübung der überstehenden Flüssigkeit, rasch ab, filtrirt sich gut und wäscht sich leicht aus; nach dem Trocknen bildet er weisse, leicht zerreibliche Stücken, welche beim Glühen ein erbsgelbes, mildes und nicht durchscheinendes Oxyd liefern.

Die Zusammensetzung des *lufttrocknen* Hydrats ist $5InO,6HO$.

0,9834 Grm. desselben gaben beim Glühen 0,7960 Grm. InO.

		Ber.	Gef.
5InO	229,0	80,92	80,94
6HO	54,0	19,08	19,06
5InO,6HO	283,0	100,00	100,00

Trocknet man das Indiumoxydhydrat bei 100°, so entsteht die Verbindung InO,HO.

4,0442 Grm. derselben hinterliessen beim Glühen 3,3942 Grm. InO.

		Ber.	Gef.
InO	45,8	83,58	83,93
HO	9,0	16,42	16,07
InO,HO	54,8	100,00	100,00

Die Abgabe des Wassers erfolgt schon bei gelindem Erhitzen des Indiumoxydhydrats unter gleichzeitiger Gelbfärbung des Rückstandes.

B. Salze des Indiums.

Die Salze, welche sich beim Zusammentritt des Indiumoxyds mit Säuren bilden, sind nur wenig von mir untersucht worden. Sie scheinen im Allgemeinen geringe Neigung zum Krystallisiren zu besitzen, was beim Arbeiten mit verhältnissmässig kleinen Mengen ihre Reindarstellung sehr erschwert.

a) Schwefelsaures Indiumoxyd.

Indium und Indiumoxyd lösen sich leicht in Schwefelsäure, sowohl in concentrirter, wie in verdünnter. Das Metall entwickelt, wie schon oben erwähnt wurde, mit Schwefelsäure von 66° Wasserstoff, während Zink und Cadmium bekanntlich von solcher in der Kälte nicht angegriffen werden.

Als eine saure Auflösung von schwefelsaurem Indiumoxyd, ca. 50 Grm. festes Salz enthaltend, abgedampft wurde, schieden sich nach der Verjagung des meisten Wassers, kleine, weisse, undurchsichtige Krystalle ab, an denen eine bestimmte Form nicht zu erkennen war und die, als sie aus der wässerigen Lösung umkrystallisirt werden sollten, sich nicht wieder bildeten. Wahrscheinlich bestehen dieselben aus wasserfreiem schwefelsauren Indiumoxyd; eine Analyse war wegen anhaftender überschüssiger Säure nicht richtig ausführbar.

Rauchte man den Schwefelsäureüberschuss ab, so ver-

blieb eine weisse Salzmasse, die sich leicht in Wasser löste. Die Lösung war weder durch Concentriren, noch durch Erkälten oder wochenlanges Stehenlassen über Schwefelsäure zum Krystallisiren zu bringen. Es bildete sich ein zäher Syrup, der sich mit der Zeit immer mehr verdickte, ohne indess völlig hart und fest zu werden. War durch gelindes Glühen alle überschüssige Säure entfernt worden, so erhielt man statt des Syrups eine gummiähnliche Masse.

Beim allmählichen Erhitzen dieses Salzes auf vielleicht 250 bis 300° bläht sich dasselbe unter schwachem Geräusch zum ohngefähr zwanzigfachen Volumen auf und stellt schliesslich einen schneeweissen, äusserst zarten Schaum dar, der beim Lüften des Tiegeldeckels in lebhaftes Rauschen und Knistern geräth.

0,6130 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten bei der Fällung mit Ammon 0,2900 Grm. InO.

		Ber.	Gef.
InO	45,8	53,38	52,70
SO_3	40,0	46,62	47,30
InO,SO_3	85,8	100,00	100,00

In Wasser löst sich wasserfreies schwefelsaures Indiumoxyd unter Erhitzung auf. Als 1,134 Grm. desselben in Lösung gebracht, diese im Wasserbade abgedampft und der gummiartige Rückstand bis zu constantem Gewicht bei 100° getrocknet worden war, erhielt man 1,486 Grm. wasserhaltiges schwefelsaures Indiumoxyd.

		Ber.	Gef.
InO,SO_3	85,8	76,07	76,31
3HO	27,0	23,93	23,69
$InO,SO_3 + 3HO$	112,8	100,00	100,00

Das schwefelsaure Indiumoxyd verträgt schwache Glühhitze ohne Zersetzung; erhöht man die Temperatur, so färbt es sich vorübergehend gelb und es entstehen basische Salze, welche sich nicht mehr klar in Wasser lösen. Bei starker Glühhitze wird alle Schwefelsäure ausgetrieben und es verbleibt reines Indiumoxyd.

b) Salpetersaures Indiumoxyd.

Indium löst sich rasch, doch nicht stürmisch in Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. Aus der eingeengten sauren Lö-

sung setzen sich leicht lange Säulen und Nadeln, büschelförmig zusammengehäuft oder in concentrischer Gruppirung ab. Dagegen ist die neutrale Lösung des Salzes nur schwierig zum Krystallisiren zu bringen; im Exsiccator zur Syrupsconsistenz verdampft, bilden sich darin Zusammenschichtungen dünner Lamellen, die sehr zerfliesslich sind und sich beim Stehen an freier Luft bald wieder in der Mutterlauge auflösen. Auch absoluter Alkohol nimmt sie reichlich auf.

1,821 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Krystalle wurden durch Glühen in Indiumoxyd verwandelt. Man erhielt 0,670 Grm. InO.

		Ber.	Gef.
InO	45,8	36,12	36,80
NO_5	54,0	42,59	43,40
3HO	27,0	21,29	19,80
$InO,NO_5 + 3HO$	126,8	100,00	100,00

Längere Zeit der Temperatur von 100° ausgesetzt, gab das Salz 2 Atome seines Wassergehalts ab und verwandelte sich in $InO,NO_5 + HO$.

		Ber.	Gef.
InO	45,8	42,09	41,61
NO_5	54,0	49,64	49,07
HO	9,0	8,27	9,32
$InO,NO_5 + HO$	108,8	100,00	100,00

Versucht man das letzte Atom Wasser durch schwaches Erhitzen des Salzes über der Lampe auszutreiben, so entweicht gleichzeitig ein Theil der Salpetersäure und es entsteht *basisch salpetersaures Indiumoxyd.* Dieses bildet beim Zusammenrühren mit Wasser eine milchige Emulsion, die sich nur sehr langsam abklärt und auch trübe durchs Filter geht. Bei schwacher Glühhitze wird alle Säure ausgetrieben und es bleibt erbsgelbes Indiumoxyd.

c) Oxalsaures Indiumoxyd.

Beim Vermischen neutraler und concentrirter Indiumlösungen mit wässeriger Oxalsäure oder oxalsauren Alkalien fällt allmählich ein weisses Pulver nieder, welches sich theilweise in kleinen Kryställchen an die Gefässwände anlegt und aus oxalsaurem Indiumoxyd besteht. Die Fällung ist, auch nach langem Stehen in der Kälte, eine unvollständige.

In kaltem Wasser ist das oxalsaure Indiumoxyd schwer löslich; leichter löst es sich in kochendem und fällt dann beim Erkalten der Flüssigkeit in kleinen, durchsichtigen, glänzenden Krystallen wieder zu Boden. Beim gelinden Erhitzen unter Luftabschluss entwickelt es Wasserdampf, Kohlenoxyd und Kohlensäure, sich in sammtschwarzes Indiumsuboxyd verwandelnd; beim Glühen in Wasserstoffgas bildet sich Metall in grossen, allmählich zusammenfliessenden Tropfen und es ist dabei keine Indiumverflüchtigung und Blaufärbung der Wasserstoffflamme wahrzunehmen.

0,3125 Grm. des Oxalats gaben nach der Zerlegung durch Ammoniak 0,1418 Grm. = 45,37 p.C. InO.

0,510 Grm. des Salzes in heissem Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit übermangansaurem Kali titrirt, verbrauchten 23,3 C.C. Chamäleon, von dem 1 C.C. 7,8 Mgrm. $\dot{O}$ entsprach = 35,63 p.C. $\dot{O}$.

Der Wassergehalt wurde aus der Differenz berechnet.

		Ber.	Gef.
InO	45,8	45,89	45,37
C_2O_3	36,0	36,08	35,63
2HO	18,0	18,03	19,00
$InO,C_2O_3 + 2HO$	99,8	100,00	100,00

C. Schwefelindium.

Geschmolzener Schwefel und flüssiges Indium kann man bei 200° zusammenrühren, ohne dass Verbindung erfolgt. Dieselbe geht unter Feuererscheinung erst dann vor sich, wenn die Hitze dem Glühpunkte nahe kommt. Beim Erhitzen von Indiumoxyd mit Schwefel erhält man ebenfalls Schwefelindium.

Das auf trocknem Wege erzeugte Sulfuret besitzt braune Farbe und scheint vollkommen unschmelzbar und feuerbeständig zu sein.

Erhält man ein Gemenge von feingepulvertem Indiumoxyd, Schwefel und kohlensaurem Natron einige Zeit bei Rothglühhitze in Fluss und laugt die langsam erkaltete Masse mit heissem Wasser aus, so bekommt man Schwefelindium in *krystallisirtem* Zustande. Es bildet dann gelbe, glänzende

Schuppen, die dem Musivgold ähneln, aber einen Stich ins Grüne besitzen.

1,122 Grm. der krystallisirten Verbindung gaben 0,9591 Grm. InO = 70,55 p.C. In.

		Ber.	Gef.
In	37,8	70,26	70,55
S	16,0	29,74	29,45
InS	53,8	100,00	100,00

Auf nassem Wege lässt sich Schwefelindium durch Versetzen von Indiumlösungen mit Schwefelalkalimetallen und unter gewissen Umständen auch durch Behandlung derselben mit Hydrothion darstellen. Letzteres bewirkt die Fällung ganz oder theilweise.

a) In *essigsaurer* Lösung. Die Ausscheidung erfolgt auch bei stark vorwaltender Säure vollständig.

b) In den Lösungen von Indiumsalzen mit mineralischer Säure, wenn dieselben entweder *neutral* oder nur *schwach sauer* sind. Erstere werden vollkommen, letztere oft nur partiell zerlegt.

5 Grm. Indium wurden in Salzsäure gelöst, die Lösung im Wasserbade zur völligen Trockne gebracht, das Salz in reinem Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit bis auf $^1/_2$ Liter verdünnt. Dieselbe wurde sodann mit wechselnden Mengen Chlorwasserstoffsäure von 1,15 spec. Gew. und Wasser versetzt und mit Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung behandelt. Es ergab sich Folgendes:

10 C.C. Lösung (= 0,1 Grm. In) + 50 C.C. Wasser + — C.C. HCl, vollständige Fällung.

10 C.C. Lösung (= 0,1 Grm. In) + 50 C.C. Wasser + 1 C.C. HCl, unvollständige Fällung.

10 C.C. Lösung (= 0,1 Grm. In) + 50 C.C. Wasser + 2,5 C.C. HCl, keine Fällung.

10 C.C. Lösung (= 0,1 Grm. In) + 50 C.C. Wasser + 5 C.C. HCl, keine Fällung.

10 C.C. Lösung (= 0,1 Grm. In) + 50 C.C. Wasser + 10 C.C. HCl, keine Fällung.

c) In Indiumlösungen mit überschüssiger Mineralsäure bei *hinreichender* Verdünnung.

Der die Fällung verhindernde Einfluss der Säure wird abgeschwächt oder auch ganz aufgehoben durch Zusatz gehöriger Quantitäten von Wasser. Verschiedene Portionen obiger Indiumlösung (mit 0,1 Grm. In in 10 C.C.) mit bestimmten, unter sich gleichen Mengen Säure versetzt, verhielten sich bei geringem oder grösserem Wasserzusatz wie folgt:

10 C.C. Lösung + 2,5 C.C. HCl + 100 C.C. HO, keine Fällung.

10 C.C. Lösung + 2,5 C.C. HCl + 200 C.C. HO, vollständige Fällung.

10 C.C. Lösung + 2,5 C.C. HCl + 300 C.C. HO, vollständige Fällung.

Die Fällung tritt also noch ein, wenn auf 1 Theil Indium, bei Gegenwart von 30 Th. concentrirter Salzsäure, mindestens 2000 Th. Wasser vorhanden sind. Demgemäss trübt sich eine saure, mit Schwefelwasserstoff gesättigte Indiumlösung, wenn man sie verdünnt, durch Ausscheidung von gelbem Schwefelmetall.

Die Farbe des auf nassem Wege erzeugten Schwefelindiums kann eine sehr verschiedene sein. Aus neutralen oder schwach mineralsauren Lösungen niedergeschlagen, erscheint es feurig gelb, dem Schwefelcadmium ähnlich; aus essigsaurer Lösung fällt es heller, citronen- oder eigelb; übersättigt man ein gelöstes Indiumsalz mit kohlensaurem Ammoniak bis zur Wiederauflösung des gebildeten Niederschlags*) und leitet in die Flüssigkeit Hydrothiongas, so wird alles Indium als schneeweisses Schwefelmetall abgeschieden.

Schwefelammonium bewirkt ebenfalls einen weissen Niederschlag, der jedoch nach dem Auswaschen und Trocknen gelb wird, auch dann, wenn man letzteres über Schwefelsäure

*) Ich will bei dieser Gelegenheit bemerken, dass die Trennung des Indiums von Eisen durch Uebersättigen der Lösung mit kohlensaurem Ammoniak nicht gelingt. Alles Eisenoxyd wird mit gelöst. Reines Eisenchlorid, mit überschüssigem kohlensauren Ammon versetzt, giebt ebenfalls eine klare, gelbe Lösung. Diese Thatsache widerspricht den Angaben der meisten Lehrbücher, nach welcher Eisenoxydhydrat in überschüssigem kohlensauren Ammon unlöslich sein soll.

bewerkstelligt. Ob dieses weisse Schwefelindium vielleicht ein Sulfhydrat ist, liess sich desshalb nicht nachweisen.

Kocht man gelbgefärbtes Schwefelindium mit mehrfach Schwefelammonium, so wird es ebenfalls weiss und löst sich theilweise auf. Die Lösung entsteht jedoch nicht unter allen Umständen und scheint sehr wenig Beständigkeit zu besitzen. Filtrirt man kochendheiss, so trübt sich das Filtrat beim Erkalten und Schwefelindium scheidet sich als weisser, voluminöser Niederschlag ab.

Versucht man das ungelöst auf dem Filter Verbliebene auszuwaschen, so geht es mit durch die Poren des Papiers und zuletzt ist alles Schwefelindium vom Filter verschwunden.

Das getrocknete Schwefelindium bildet gelbe oder braune Stücke. Erhitzt man diese an der Luft, so verbrennen sie zu Indiumoxyd und zwar erfolgt die Oxydation bis in den innersten Kern hinein. Glüht man abgeröstetes Schwefelindium mit kohlensaurem Natron, und Salpeter, um ihm den gewöhnlich anhaftenden Schwefelgehalt zu entziehen, und kocht die Masse mit Wasser aus, so bildet sich ein weisses Pulver von Indiumoxyd, welches beim Auswaschen mit durch die Poren des Filters geht, so dass man eine Emulsion erhält, die sich erst nach Tagen abklärt.

D. Chlorindium.

In Chlorgas gebracht, verliert das Indium seinen Metallglanz und überzieht sich mit einer weissen Haut.

Im Chlorstrome gelinde erwärmt, schmilzt das Metall plötzlich zu einer pechbraunen Masse, die sogleich anfängt, Nebel von Chlorindium auszustossen. Ich habe nicht Zeit finden können, diese braune, flüssige Substanz zu untersuchen; möglicherweise ist sie eine niedrigere Chlorverbindung, vielleicht dem Indiumsuboxyd entsprechend. Bei stärkerem Erhitzen, bis zum beginnenden Glühen, verbrennt die braune Masse, unter Entwicklung von gelbgrünem Lichte, zu einem weissen Rauch von Chlorindium, welches sich zur Hauptsache dicht neben der erhitzten Stelle zu Krystallblättern verdichtet, die sich durch die Flamme weiter treiben lassen.

Reines Chlorindium ist schneeweiss, doch färbt es schon

ein geringer Eisengehalt gelb. Es bildet voluminöse Zusammenhäufungen von zarten, weichen Blättern, welche sich dicht zusammendrücken lassen. Bei angehender Glühhitze verflüchtigen sie sich, ohne vorher zu schmelzen. Nimmt man die Sublimation in lufthaltenden Gefässen vor, so erfolgt sie nicht vollständig, sondern es bleibt ein weisser Rückstand von *Indiumoxychlorid.*

Zu Wasser hat das Chlorindium ausserordentlich starke Verwandtschaft. Es löst sich darin unter lautem Zischen und heftiger Erhitzung und in feuchter Luft zerfliesst es rasch. Seine wässerige Lösung lässt sich im Wasserbade unzersetzt verdampfen; nimmt man aber das Eintrocknen bei höherer Temperatur vor, so tritt leicht Zersetzung und Bildung von Oxychlorid ein und das Salz löst sich dann nicht mehr klar in Wasser auf. Die wässerige Lösung des Chlorindiums krystallisirt schwierig, doch scheint dasselbe mit den Chloralkalimetallen gut krystallisirbare Doppelverbindungen zu bilden, deren Untersuchung jedoch unterbleiben musste.

Chlorindium besitzt die Formel InCl. 0, 2545 Grm. des frisch sublimirten Salzes gaben, in Wasser gelöst, mit Salpetersäure versetzt und mit Silbernitrat gefällt, 0,4990 AgCl = 48,46 p.C. Cl. Aus dem vom überschüssigen Silbersalz befreiten Filtrat ward das Indiumoxyd durch Ammoniak niedergeschlagen. Es wog 0,1566 Grm. = 50,78 p.C. In.

		Ber.	Gef.
In	37,8	51,57	50,78
Cl	35,5	48,43	48,46
InCl	73,3	100,00	99,24

Nicht minder leicht, wie mit Chlor, verbindet sich das Indium mit Jod und Brom. Da die dabei entstehenden Producte jedoch nur oberflächlich von mir untersucht werden konnten, so unterlasse ich es, nähere Mittheilungen darüber zu machen und schliesse meinen Bericht mit dem Wunsche, dass dem Indium und seinen Verbindungen auch von anderer Seite recht bald die verdiente Aufmerksamkeit geschenkt werden möge.

XL.

Die Bronzefarben, mit Bezug auf die internationale Ausstellung in Paris im Jahre 1867.

Von

Prof. Dr. Rudolf Wagner.

Der Abfall der Metalle und Metalllegirungen beim Metallgoldschlagen, die sogenannte Schawine oder der Schabig, wird zur Bereitung von Farben benutzt. Auf dieser Grundlage beruht der Bestand eines specifisch bayerischen Gewerbszweiges, nämlich die *Fabrikation der Bronzefarben,* welche in einer Reihe von grösseren und kleineren Etablissements in Nürnberg und München, und einer noch grösseren Anzahl in Fürth (14) ausgeübt wird. Die Geschichte der Entwicklung der Bronzefabrikation ist nicht ohne Interesse. Bis gegen das Jahr 1750 wurden die Abfälle der Metallschlägerei nicht weiter verwendet, sondern unter das Kehricht geworfen, bis ein Maurer in Fürth, Namens Andreas Huber, den glücklichen Gedanken fasste, diese Abfälle auf einem Reibsteine abzureiben und als Metallpulver zu verkaufen. Ein Fabrikant von Goldpapier, Martin Holzinger, verbesserte Huber's Verfahren und brachte es endlich dahin, durch ein geregeltes Erhitzen dem Bronzepulver mehrere Farben zu ertheilen. So blieb es mehrere Jahre, bis 1781 der Metallschläger Conrad Pickel in Fürth in Verbindung mit dem Franzosen Courrier ein goldähnliches Bronzepulver darstellte. Gleichwohl war dieses Fabrikat noch wenig gesucht und fast ohne Werth, denn gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts wurde das Pfund Bronzefarbe noch zu 1 fl. verkauft, während die Schawine um 15 kr. das Pfund zu haben war. Erst nachdem es den Bemühungen der Fürther und Nürnberger Fabrikanten gelungen war, die Bronze in allen Farben, mit Ausnahme der hellblauen, darzustellen, kamen die Bronzepulver in Aufnahme und verbreitete sich deren Fabrikation in Bayern, Westphalen, Frankreich (namentlich dem Elsass) und in England. Der Verkaufswerth der in Bayern jährlich producirten

Bronzefarben, die einen wichtigen Ausfuhrartikel nach Frankreich bilden, beläuft sich auf 500,000 fl.

In Folge des vermehrten Verbrauches der Bronzefarben genügte die bei der Fabrikation des Gold- und Silberschaumes (oder der Metallschlägerei) abfallende Schawine nicht mehr und man war genöthigt, die zur Bronzefarbenbereitung erforderlichen Metallblätter direct entweder durch Handarbeit, oder wie es jetzt häufig geschieht, mit Hülfe von Maschinen zu erzeugen, was bei der Einförmigkeit der Arbeit, dem einfachen Schlagen mit dem Hammer, sehr leicht ausführbar erscheint. Die meisten der in dieser Beziehung in früherer Zeit construirten mechanischen Vorrichtungen entsprachen aber den Erwartungen keineswegs und vermochten lange Zeit nicht die Handarbeit zu verdrängen, insofern bei der Anwendung von Maschinen die Hautformen, zwischen denen die Metallblätter geschlagen werden, in hohem Grade gefährdet waren. Dessenungeachtet verdienen einige der älteren Maschinen zum Schlagen der Metalle immer noch Beachtung.

Bei Benutzung der *Handarbeit* ist der Arbeiter gezwungen, tagtäglich seine 14—16 Arbeitsstunden mit wenig Unterbrechung*) mit seinem 7—9 Kilogrm. schweren Hammer auf ein mit Pergament oder mit Haut (Goldschlägerhaut, die äussere feine Haut vom Blinddarme des Rindes) durchschossenes Metallpaquet, die sogenannte Form zu schlagen**), zugleich mit der linken Hand die Form zu drehen und zu wenden, damit alle Metallblättchen, welche der Wirkung des Hammers ausgesetzt waren, von den Häutchen abgelöst und gestreckt werden. Denn der Hammer, indem er auf die Form fällt, bringt eine Art Vertiefung in dem Metallblatte hervor; die Handhabung hat mithin zum Zwecke, diese Vertiefungen auszudehnen und das Metall flach zu richten. Ohne dieses Wenden und Drehen der Form hängt sich das Metallblatt an das Formblatt an und zerreisst, sowie es von Neuem unter den Hammer kommt.

Die erste Anwendung der *Maschinenarbeit* zum Metall-

*) Kunst- und Gewerbeblatt des polyt. Vereins für das Königreich Bayern 1838, p. 117—120.

**) Ebendas. 1833, p. 699.

schlagen rührt von Johann Christian Reich jun. in Fürth*) her, obgleich ein Franzose, Namens Saulnier**) widerrechtlich von den Reich'schen mechanischen Vorrichtungen eine Beschreibung geliefert. Die Patentbeschreibung lässt in Hinsicht auf Klarheit viel zu wünschen übrig. Die durch Giessen der Legirungen aus Kupfer und Zink erhaltenen Stanzen werden zuerst unter einem Hammerwerk in die Breite und zugleich auch etwas in die Länge geschlagen, ungefähr bis zur Breite von 6—8 Cm. und dann durch ein Walzwerk möglichst dünn gewalzt. Die so erhaltenen Blechstreifen kommen nun anstatt in die Hand der sogenannten Dünnschlager unter ein Hammerwerk, welches mit einem Formenhalter versehen ist. Das Drehen und Wenden der Form blieb nach wie vor dem Arbeiter überlassen.

Die Reich'schen Vorrichtungen, obgleich sie nicht von der Praxis adoptirt wurden, hatten doch das unbestreitbare Verdienst, die Aufmerksamkeit der Mechaniker der Construction von Werkzeugmaschinen für Metallschlägerei und Bronzefarbenfabrikation zuzuwenden. Die von J. G. Lauter***) im Jahre 1841 in Nürnberg construirte Metallschlagmaschine ist das Resultat derartiger Bestrebungen. Bei dieser genialen Maschine, die das Schlagen und zugleich auch das Wenden besorgt, geschieht das Bewegen der Formen durch mechanische Vorrichtungen, hinsichtlich deren auf die citirte Abhandlung verwiesen sei, von innen nach aussen in Spiralquadraten und das Schlagen selbst genau in der Grenze eines Quadrats, nicht eines Kreises. Es ist nicht bekannt, aus welchen Gründen die Maschine, die sicher alle Beachtung verdiente, so schnell der Vergessenheit anheimfiel. Die von G. Leber†) in Fürth im Jahre 1842 construirte und im Königreich Bayern bis zum Jahre 1857 patentirt gewesene Maschine zum Zainen, Schlagen und Reiben der Metalle bietet in Hinsicht auf Construction nichts Bemerkenswerthes dar, mit Ausnahme einer eingeschalteten Blasmaschine, welche das Aus-

*) Kunst- u. Gewerbeblatt 1838, p. 117—120.
**) Ebendas. 1833, p. 699.
***) Ebendas. 1841, p. 643.
†) Ebendas. 1842, p. 203.

trocknen der Formen besorgt und als der Vorläufer aller ähnlichen mechanischen Vorrichtungen zu betrachten ist.

Die internationalen Industrieausstellungen der beiden letzten Decennien haben gezeigt, dass auch ausserhalb Bayern die Maschinenindustrie mit der Construction einer Metallschlagmaschine sich abgegeben. In der Londoner Ausstellung des Jahres 1851 war eine Maschine aus Connecticut (Write u. States) ausgestellt, welche neben dem Hammerschlag auch die Bewegung des Wendens leistete. Sie fand keinen Anklang. Wichtiger erschien die auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1855 von A. Favrel*) ausgestellte Gold- und Metallschlagmaschine, welche nach dem Plane von Mr. de Fontaine-Moreau construirt war und im Annexe und in der rue du Caire 27 arbeitete. Sie ist von meinem verewigten Freunde und Collegen Dr. C. Beeg in der Fürther Gewerbezeitung**) kritisch beleuchtet worden. Auch Georg Schirges***) in seiner Schilderung der Pariser Weltausstellung vom Jahre 1855 erwähnt ihrer.

Von grösserer Wichtigkeit als die vorstehenden Maschinen, namentlich wenn das Fabrikat nicht als Blattmetall in den Handel gehen, sondern das Material für die Bereitung der Bronzefarben abgeben soll, sind die (in Bayern patentirten) durch Dampfkraft in Bewegung gesetzten Hämmer- und Reibemaschinen von J. Brandeis†) in Fürth, die in der Praxis sich bewährt haben und als ein reeller Fortschritt in der Bronzefarbenfabrikation bezeichnet werden müssen. Die aus Kupfer und Zink bestehende Legirung wird zunächst zu Blech ausgewalzt und dann unter dem Hammerwerk so dünn geschlagen, dass 1 Kilogrm. der Legirung 120 Quadratmeter bildet.

Nicht unerwähnt ist endlich das Patent von Bazin und Daude††) in Paris zu lassen, nach welchem das Austrocknen

*) Fürther Gewerbezeitung 1855, No. 21, p. 81.

**) Ebendas.

***) G. Schirges: Die zweite Weltausstellung. Frankfurt a./M. 1855, p. 23.

†) Kunst- u. Gewerbeblatt 1861, p. 16.

††) Ebendas. 1866, p. 661.

der Formen anstatt durch das in Bayern noch immer übliche und die Gesundheit der Arbeiter beeinträchtigende Ausblasen mit dem Munde oder mittelst eines Blasebalges oder der von Leber empfohlenen Blasmaschine, im verdünnten Raume einer Luftpumpe geschieht. Sollte das Verfahren zur Einführung in die Praxis geeignet erscheinen, so wäre als Luftverdünnungsapparat auch die von Deleuil*) construirte vortreffliche Luftpumpe aufmerksam zu machen, deren Construction die Trennung der Recipienten von der eigentlichen Luftpumpe möglich macht.

Was die weitere Behandlung des Metallblattes, sei es direct durch die Schlagmaschine erhalten oder als Schawine vorhanden, betrifft, so ist bekannt, dass die Blätter mit Hülfe einer Kratzbürste durch ein Eisendrahtsieb gerieben, dann in einer Reibmaschine unter Zusatz von Oel weiter behandelt und endlich durch vorsichtiges Erhitzen gefärbt, d. h. mit Anlauffarben versehen werden. Die Notizen von J. Brandeis**), von Chr. König***) und von H. Bechmann†) über das Färben der Metallpulver geben alles, was über diesen Vorgang gesagt werden kann, ohne die Geheimnisse der Bronzefabrikanten zu verrathen. Die in verschiedene technologische Werke übergegangene Angabe von Tschelnitz††), dass man die Bronzepulver zum Zwecke der Färbung mit Carmin, Indig, Smalte etc. mische, ist total falsch.

Die Zusammensetzung der Bronzefarben ist nach meinen Untersuchungen, deren Ergebnisse mit denen der Arbeit König's übereinstimmen, mögen bayerische, französische oder englische Farben vorliegen, stets Fettsubstanz, Sauerstoff und Kupfer oder eine Legirung von Kupfer und Zink.

Das Metall ist:

für helle Nüancen . . .	Kupfer	83,
	Zink	17,

*) Dingler's polyt. Journ. **182**, 187 u. 192; **185**, 20.
**) Kunst- u. Gewerbeblatt 1861, p. 16.
***) Dies. Journ. **69**, 461.
†) Kunst- u. Gewerbeblatt 1861, p. 12.
††) Tschelnitz, Farbenchemie. Wien 1857, p. 290.

für rothe Nüancen . .	Kupfer	94—90,
	Zink	6—10,
für kupferrothe Nüancen	Kupfer	100.

Der Kupfergehalt der Bronzefarben bei verschiedenen Mustern, die theils von der diesjährigen Pariser Ausstellung herrührten, theils dem technologischen Institute der Universität Würzburg entnommen waren, ergab sich bei der Analyse folgendermassen:

α) *Französische Bronzen:*	Kupferroth	97,32	p.C.
	Orange	94,44	„
	Blassgelb	81,29	„
β) *Englische Bronzen:*	Orange	90,82	„
	Hochgelb	82,37	„
	Blassgelb	80,42	„
γ) *Bayerische Bronzen:*	Kupferroth	98,92	„
	Violette	98,82	„
	Orange	95,30	„
	Hochgelb	81,55	„
	Speisegelb	82,34	„

Es war weder Zinn, noch Silber, noch Nickel vorhanden. In den englischen Bronzen war Eisen. Die Angabe von Karmarsch*) nach welcher in einer „besseren" Sorte Bronzepulver 4,5 p.C. Silber und in einer „schlechteren" Sorte 4,3 p.C. Silber bei der Analyse gefunden worden sei, ist gewiss eine irrthümliche.

Wenn nun auch alles Rohmaterial zur Bereitung der Bronzefarben entweder Schawine ist oder unter dem Maschinenhammer dargestellt wurde, so hat es doch nicht an Vorschlägen gefehlt, das Metallpulver anstatt durch Feinreiben der Metallblätter auf andere Weise darzustellsn. Die in dieser Beziehung in Vorschlag gebrachten Methoden kommen theils auf mechanische, theils auf chemische Principien hinaus. Die beachtenswerthesten derselben sind folgende:

A. *Mechanische Methoden* 1) nach L. Werder. Der um die Maschinentechnik hochverdiente Director der Fabrik Klett & Comp. in Nürnberg suchte vor etwa zehn Jahren zur Bronzefarbenfabrikation geeignete Metallpulver durch Feilen

*) Karmarsch, Handbuch der mechanischen Technologie, 4. Aufl. 1866. Bd. I, p. 180.

einer Kupferzink-Legirung auf einer Feil- oder Fräsmaschine darzustellen. Das Metallpulver (welches unter dem Mikroskope betrachtet nicht die Blattform des Schawinenpulvers zeigte, sondern eckige und glanzlose Brocken darstellte) sollte durch nachheriges Walzen ausgeplattet und dadurch mit Metallglanz versehen werden. War auch der Erfolg kein günstiger, so waren die Werder'schen Bestrebungen doch anerkennenswerth. In England soll seit längerer Zeit ein ähnliches Verfahren angewendet werden*).

2) nach Rostaing. Ob das von dem Genannten im Jahre 1859 vorgeschlagene Verfahren, Metalle und Metalllegirungen im geschmolzenen Zustande mittelst der Centrifugalmaschine zu zertheilen, auch für die Herstellung von feinzertheilten Kupferzinklegirungen geeignet erscheint, möge dahingestellt bleiben. Nach der Meinung der französischen Jury wäre das Rostaing'sche Verfahren für den Bronzefarbenfabrikanten vielleicht von Bedeutung**).

3) nach H. Fuchs***). Nach diesem sinnreichen Verfahren sollen die Metallpulver mittelst Amalgamation dargestellt werden. Der erste Director des Nürnberger Gewerbevereins Dr. C. Stölzel (auf der diesjährigen Pariser Ausstellung Mitglied der internationalen Jury) liess über die Brauchbarkeit der Fuchs'schen Methode Versuche anstellen. Es wurde zunächst ein Kupfer- und Messingamalgam dargestellt und letzteres durch Vermischen von Kupfer- und Zinkamalgam in geeignetem Verhältnisse bereitet. Die Amalgame wurden in einer Glasröhre im Wasserstoffstrome erhitzt, wobei die Temperatur etwa eben den Schmelzpunkt des Bleies erreichen durfte. Nach 1 bis $1\frac{1}{2}$stündigem Erhitzen war das Quecksilber abdestillirt und eine schwammartige Masse von kupferrother resp. goldgelber Farbe entstanden, die sich nach dem Erkalten im Achatmörser zu metallglänzenden

*) Exposition universelle de Londres de 1862; Rapports des membres du Jury international. Paris 1862. Tome VI, p. 309.

**) Vergl. Jahresbericht der chemischen Technologie 1859, p. 126; 1860, p. 267.

***) Kunst- u. Gewerbeblatt 1866, p. 560.

†) Fürther Gewerbezeitung 1867, p. 10.

Blättchen zerreiben liess. Bei Versuchen im grösseren Maassstabe empfiehlt Stölzel anstatt des Wasserstoffstromes gereinigtes Leuchtgas zu verwenden. Ich meinerseits würde statt des Leuchtgases den flüchtigen Antheilen des Petroleums zur Austreibung des Quecksilbers den Vorzug geben, wenn nicht hygienische Bedenken die Einführung des Fuchs'schen Verfahrens gänzlich verböten.

B. *Chemische Methoden.* Auf chemischem Wege dargestelltes Kupferpulver lässt sich gewinnen*): 1) durch Glühen eines Gemenges von Kupferchlorür mit Soda und Salmiak; 2) durch Fällen einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd mit schwefliger Säure; 3) durch Zersetzen von Kupferoxydul mit Schwefelsäure; 4) durch Elektrolyse einer Kupfervitriollösung; 5) durch Fällen einer Kupfervitriollösung mit in Fliesspapier oder Baumwollstoff umhüllten Stangen von Stabeisen. Leider liefern alle diese Methoden ein krystallinisches und hartes Präparat, das durch Reiben nur in ein mattes sandiges Pulver verwandelt, nicht aber in mit Glanz begabte Metallblättchen übergeführt werden kann. Versuche, solche Kupferpulver durch Erhitzen- und Erkaltenlassen in einer sauerstofffreien Atmosphäre weich und dehnbar und dadurch verwendbar zur Bronzefarbenfabrikation zu machen, blieben erfolglos. Ein sehr beachtenswerthes Resultat wurde dagegen erzielt, als Kupferoxyd, in der Schuppenform, wie es in der organischen Elementaranalyse verwendet wird, reducirt wurde. Als Reductionsmittel wurde bei den Versuchen, die ich unter der Mitwirkung meines Assistenten, des Herrn stud. chem. Pfeuffer anstellte, weder Leuchtgas noch Wasserstoffgas, sondern das Gemenge der flüchtigen Antheile von der Destillation des Petroleums verwendet, welches gegenwärtig im Handel die Namen Petroleumäther, Rhigolene und Gasoline führt. Die Reduction des Kupferoxydes durch die Rhigolenedämpfe geschah in einer Verbrennungsröhre, in welcher das Oxyd im stark erhitzten Zustande in einer 1 bis 1,5 Cm. hohen Schicht sich befand. Das Oxyd wurde mit

*) Vergl. meine Arbeit über die Darstellung von Kupferpulver im Kunst- u. Gewerbeblatt 1857, p. 31 und im Jahresber. der chemischen Technologie 1857, p. 63.

grosser Leichtigkeit und vollständig reducirt und in ein aus lockern Schuppen bestehendes Metallpräparat übergeführt, welches in einer Atmosphäre von Petroleumdämpfen erkalten gelassen, als dehnbar und zu feinen Blättchen im Achatmörser zerreibbar sich erwies. Bei dem billigen Preise der flüchtigen Petroleumantheile und dem grossen Reductionsvermögen dieser Verbindungen (von der Voraussetzung ausgehend, dass das angewendete Petroleum nach der Formel $C_{12}H_{14}$ zusammengesetzt war, dass dasselbe während des Reductionsactes zu Kohlenoxyd und Wasser verbrenne, könnte man annehmen, dass 1 Aeq. Petroleum 26 Aeq. Kupferoxyd in Kupferpulver überzuführen vermöchte; 100 Kil. Oxyd würden zur Reduction mithin nicht mehr als 8 Kilogr. Petroleum erfordern) dürfte diese Methode der Darstellung von Kupferpulver auf chemischem Wege allen übrigen Methoden vorzuziehen sein. Den Bronzefarbenfabrikanten bleibe es überlassen, zu entscheiden, ob gedachtes Metallpulver durch Zink- oder Kadmiumdämpfe cementirt und dadurch auch zur Bereitung der helleren Nüancen der Bronzefarben verwendet werden kann. Beiläufig sei bemerkt, dass bei einem Versuche, bei welchem nicht Petroleum, sondern sogenanntes Ligroin (aus einer sächsischen Paraffin- und Solarölfabrik) verwendet worden war, das reducirte Kupferpulver in Folge eines geringen Schwefelgehaltes des Ligroins prächtige bunte Färbungen zeigte, die an die Farbe des Buntkupfererzes oder auch der englischen Pfauenschweifkohle erinnerte.

C. Es ist hier auch der Ort, derjenigen Substanzen mit einigen Worten zu gedenken, die als *Surrogate der Bronzefarben* seit etwa einem Jahrzehnt aufgetaucht sind.

1) Die *Wolframbronzen.* Das von F. Wöhler*) entdeckte wolframsaure Wolframoxyd-Natron, prachtvoll goldgelbe und goldglänzende Krystalle bildend, wurde, nachdem H. Wright**) eine verbesserte Vorschrift zur Darstellung dieses Präparates gegeben hatte, von mir 1857 der Beachtung der Bronzefarbenfabrikanten empfohlen***). Das analoge Kalisalz (wolfram-

*) Pogg. Ann. II, p. 350.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. 89, 221.

***) Jahresber. d. chem. Technologie 1857, p. 71.

saures Wolframoxydkali), vor länger als 20 Jahren von Laurent*) erhalten, bildet violette, im Sonnenlicht kupferglänglänzende Nadeln, die mit sublimirtem Indigblau eine gewisse Aehnlichkeit haben. Das entsprechende Lithionsalz endlich erscheint nach der Untersuchung von C. Scheibler**) in kleinen vierseitigen Tafeln und Blättchen von der Farbe des blau angelaufenen Stahles. Durch starkes Glühen der metawolframsauren Kalisalze kann man übrigens auch Wolframoxyd von prächtig dunkelblauer Stahlfarbe darstellen.

Die Wichtigkeit der Wolframbronze ist von verschiedenen Seiten erfasst worden und in der That zeigte bereits die Londoner Weltausstellung des Jahres 1862 von F. Versmann (englisches Patent No. 277 vom 12. September 1859) ausgestellte Wolframbronze, welche durch ihre schöne und reine Farbe und billigen Preis das Staunen der Sachverständigen erregte. Das Wöhler'sche Natronsalz führte den Namen *Safran-Bronze*, das Kalisalz den Namen *Magenta-Bronze*. Der Preis von beiden war 1 Schilling für das engl. Pfund (= 453,5 Grm.). Ein als Bronzefarbe verwendbares Wolframviolett war durch Mischen von Magentabronze mit Wolframblau erhalten und mit 10 Pence pro Pfund notirt worden.

Auf der diesjährigen internationalen Ausstellung auf dem Champ de Mars in Paris treten eigenthümlicher Weise die Bronzen und Farben aus Wolframpräparaten nur schüchtern und in kleiner Menge auf (so u. a. in der ausgezeichnet schönen Sammlung chemisch-technischer Präparate von Dr. Th. Schuchardt in Görlitz). Den Grund davon findet man zum Theil in dem von Prof. A. W. Hofmann***) (damals in London, nun in Berlin) 1863 ausgesprochenen Gutachten über die Bronzen aus Wolfram, worin er sagt, dass er nicht glaube, dass die neuen Bronzen denselben Werth, wie die gewöhnlichen Metallbronzefarben besitzen. „Es scheint" — sagt Hofmann — „dass, um gut zu decken, d. h. um in höchst

*) Handwörterbuch der Chemie 1859. Bd. II. 2. Abth., p. 507.

**) Dies. Journ. 80, 213.

***) A. W. Hofmann, Reports by the Juries. London 1863, p. 83.

dünnen Lagen über grosse Flächen verbreitet werden zu können und mit entsprechender Intensität die farbigen Lichtstrahlen zu reflectiren, die Bronzepulver Spaltbarkeit in Lamellen besitzen müssen. Zeigt ihre krystallinische Structur diesen glimmerähnlichen Charakter, so findet durch das feinste Pulverisiren doch immer nur eine Reduction der Dimensionen der Lamellen statt, ohne dass die Schuppenform, welche das Deckvermögen bedingt, irgend eine Veränderung erleidet. Krystallisiren diese Körper dagegen im Tesseralsysteme, z. B. in Würfeln, so werden sie durch Pulverisiren keineswegs in Lamellen, sondern nur in kleinere Spaltungsstücke verwandelt, die immer wieder Würfel sind. Ein solches aus Würfeln bestehendes Pulver deckt bei gleichem Gewichte eine weit kleinere Fläche, als ein aus Schuppen bestehendes Pulver; ausserdem wird ersteres auch das Licht in weit geringerer Menge absorbiren und folglich an Glanz einbüssen." Leider zeigen die Wolframbronzen diesen krystallinischen Charakter, wodurch der Werth dieser Verbindungen als Bronzefarben beträchtlich abnimmt. Mein Freund, Dr. Hugo Müller in London (aus Tirschenreuth in der Oberpfalz stammend und seit etwa 15 Jahren Director der Fabriken von Papier, buntem Papier und Briefmarken von Gebr. Warren de la Rue), hat den Beziehungen zwischen der Krystallform der Körper und ihren färbenden Eigenschaften besondere Aufmerksamkeit geschenkt und sich von der Richtigkeit der obigen Bemerkungen in der Praxis der Fabrikation von Buntpapieren sattsam überzeugt.

2) Die *Zinnbronze* oder das *Musivgold*. Diese älteste aller Bronzefarben ist, wie ich glaube mit Unrecht, seit dem Aufblühen der Bronzefarbenfabrikation als Nebenzweig der Metallschlägerei sehr ins Hintertreffen gekommen. Und doch hält sie, wenn gut bereitet, den Vergleich mit den besseren helleren Bronzenüancen aus, überragt sie aber unendlich an Dauer und chemischer Beständigkeit. Der Grund davon, dass die Zinnbronze theilweise in Vergessenheit gerathen, mag wohl darin zu suchen sein, dass eine technisch vortheilhafte Methode der Darstellung, die von dem Gebrauch des Quecksilbers absieht, immer noch zu den frommen Wünschen gehört. Sind

die Angaben von Kletzinsky*) zuverlässig, so kann man aus amorphem Zinnsulfid, welches der Genannte durch Kochen einer Zinnsalzlösung mit verdünnter Schwefelsäure und Sättigen der Lösung mit schwefliger Säure darzustellen empfiehlt, durch Sublimation Zinnbronze erhalten. Beiläufig sei bemerkt, dass das Titansulfid gegenwärtig, nachdem mineralogischerseits nachgewiesen worden ist, dass die Titansäure bis zu 2 und 3 p.C. in sehr vielen Silicaten und Thonarten sich findet, eines neuen Studiums werth ist, sowohl bezüglich seiner Darstellung als auch seiner Eigenschaften und technischen Verwendung. Es bildet messinggelbe Krystallschuppen, welche dem Musivgold in vieler Hinsicht gleichen und möglicherweise als *Titanbronze* Verwendung finden könnten.

3) Die *Chrombronze* oder das violette Chromchlorid. Diese Verbindung — deren Darstellung von Wöhler**) und von Brunner***) ausführlich beschrieben wurde — erscheint als eine in prachtvoll violetten Blättchen krystallisirende, glänzende, glimmerartige Masse, die sich gleich den Bronzefarben und dem Musivgold in die Haut einreiben lässt und als violette Bronze Anwendung finden dürfte, sobald sie zu billigen Preisen dargestellt werden wird.

4) Das krystallisirte Jodblei ist von Puscher (zweiten Vorstand des Gewerbevereins in Nürnberg) †) als Bronzefarbe zu decorativen Zwecken, Goldtinten, Muschelgold, Goldstiften, Bedrucken von Stoffen, Papier, Füllen von Glasperlen etc. vorgeschlagen worden.

5) *Organische Bronzefarben.* Mit diesem Namen bezeichnen wir alle jene Körper der organischen Chemie, die grün oder roth metallglänzend und desshalb unter Umständen als Bronzefarben anwendbar sind. Von denjenigen prächtigen Farben, welche Derivate des Hämatoxylins sind, hat die Industrie seit länger als 10 Jahren zur Herstellung von Bronzepapier Verwendung gefunden. Diesen Farben schliessen

*) Jahresber. d. chem. Technologie 1864, p. 280.

**) Ebendas. 1860, p. 282.

***) Ebendas. 1861, p. 278.

†) Bericht des Gewerbevereins in Nürnberg 1865, p. 16.

sich die krystallisirten Theerfarben (das essigsaure Rosanilin giebt als goldgrüne Bronzedruckfarbe einen wundervollen Effect) an, ferner das Murexid und endlich das grüne Hydrochinon.

XLI.

Notizen.

1) Ueber die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern.

Die Verschiedenheit in den Eigenschaften und Derivaten mehrer auf ungleiche Weise dargestellten Alkohole hat bekanntlich die Unterscheidung derselben in 2 Classen herbeigeführt, von denen die eine, am ältesten bekannte, jetzt die der normalen oder Gährungsalkohole, die andere die der Pseudo-Alkohole genannt wird. Unter den niedrigen Gliedern der Alkohole ist es besonders der normale Propylalkohol, welcher sehr schwer rein zu beschaffen ist und zum genaueren Studium seiner Derivate war es sehr wünschenswerth, ihn synthetisch in grösseren Mengen zu bereiten. Die bisherigen Synthesen (aus Propylen, Aceton u. s. w.) haben immer nur zum Pseudopropylalkohol geführt und es musste daher ein Verfahren gewählt werden, welches ausgehend von einer Verbindung des normalen Methyl- oder Aethyl-Alkohols die Entstehung des normalen Propylalkohols erwarten liess. Nun bieten sich nach den vorliegenden Erfahrungen nur drei Methoden dar, vermittelst deren man aus niederen Gliedern die höheren der Fettalkohole zu erhalten hoffen kann, nämlich die von Schorlemmer, Mendius und Piria u. Limpricht-Ritter.

Nach Schorlemmer sind die Alkoholradicale identisch mit den Hydrüren des nächst höheren Gliedes ($\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right. = C_4H_5 . H$). Man würde also durch Chlorung des Methyls (C_4H_6), Aethylchlorür (C_4H_5Cl) bekommen, aus Aethyl (C_8H_{10}), Butylchlorür (C_8H_9Cl). Diese Methode überspringt jedoch augenscheinlich stets ein Glied und ob das Methyläthyl einer ana-

logen Behandlung zugänglich sei, ist wegen der verschiedenen Stellung des Kohlenstoffs darin sehr fraglich.

Mendius führt durch die Cyanüre in die Aminbase des nächst höheren Gliedes und aus dieser in den Alkohol.

Piria und Limpricht-Ritter destilliren das Kalksalz einer fetten Säure mit ameisensaurem Kalk, gewinnen so das der fetten Säure entsprechende Aldehyd und verwandeln dieses durch Wasserstoff im statu nascendi in den betreffenden Alkohol.

Unter diesen Methoden hat A. Siersch (Ann. d. Chem. u. Pharm. **142**, 111) die letzte gewählt, um normalen Propyl. alkohol darzustellen. Er bereitete aus Cyanäthyl 300 Grm. propionsauren Kalk und destillirte diesen portionsweise mit ameisensaurem Kalk. Die 170 Grm. Flüssigkeit, welche zu $^2/_3$ Volum aus einer wässerigen und zu $^1/_3$ aus einer leichten ätherischen bestanden, wurden mit Natronbisulfit behandelt, die dabei oben aufschwimmende Portion für sich genommen, fractionirt und analysirt und die im Bisulfit gebundenen Theile nach der Ausscheidung mittelst Kalilauge ebenfalls so behandelt. Aus keinem der beiden Theile aber war es möglich, Propionaldehyd zu gewinnen. Der erstere gab Fractionen zwischen 40 und 101°, deren Haupttheil sich der Zusammensetzung des Propions näherte, der zweite lieferte Fractionen zwischen 55 und 140°, von denen die zwischen 55—70° mit Limpricht's Körper zwischen 48—60° in der Zusammensetzung nahe zusammentraf, die Fraction aber zwischen 136 bis 140° Diäthylaceton zu sein schien.

Es folgt daraus, dass Limpricht-Ritter's Verfahren durchaus keine Reaction von allgemeiner Gültigkeit, keine Classen-Reaction, wie sie sie nennen, sei.

---

2) Oenanthyliden und Capryliden.

Der aus dem Oenanthylenchlorür durch weingeistiges Kali von Limpricht dargestellte Kohlenwasserstoff, C_7H_{12}, ist sammt seinem Homologen, C_8H_{14}, von E. Rubien genauer untersucht worden. (Ann. d. Chem. und Pharm. **142**, 294.)

Das Oenanthylenchlorür wurde mit weingeistigem Kali zuerst in einer Retorte, dann in zugeschmolzenen Röhren bis

150° erhitzt, das Product mit Wasser vermischt, das dabei aufschäumende Oel noch 5 bis 6 Mal ebenso behandelt, schliesslich nach der Entwässerung über Chlorcalcium der fractionirten Destillation unterworfen.

Das bei 106—108° Uebergehende, welches aus dem unter 120° Abdestillirten gewonnen wurde, sah man als reines Oenanthyliden an. Die Eigenschaften desselben sind folgende.

Wasserhelles leichtflüssiges Liquidum von lauchartigem Geruch, leichter als Wasser, schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig; leicht in Weingeist, Aether, Benzol löslich, mit russender Flamme brennend. Zusammensetzung $\mathrm{C_7H_{12}}$.

Mit Brom vereinigt es sich zu $\mathrm{C_7H_{12}Br_2}$ unter starker Einwirkung. Wird es mit überschüssigem Brom im Sonnenlicht behandelt, so entsteht die Verbindung $\mathrm{C_7H_{10}Br_4}$, ein gelbes fenchelartig riechendes Oel, schwer in Weingeist, leicht in Aether und Benzol löslich und nicht unzersetzt destillirbar.

Capryliden, $\mathrm{C_8H_{14}}$, wurde aus Caprylenbromür erhalten und zwar durch Behandlung desselben mit weingeistigem Kali bei 130°.

Das *Caprylenbromür* erhielt der Vf. durch vorsichtiges Eintragen von Brom in ein abgekühltes Gemisch von Caprylen und Wasser, welches fortdauernd geschüttelt wird. Nach Waschen mit sehr verdünnter Natronlauge und Trocknen über Chlorcalcium erhält man eine farblose, in Aether und Benzol leicht, in Weingeist schwer lösliche Flüssigkeit, die angenehm ätherisch riecht und sich nicht unzersetzt destilliren lässt. Sie hat die Zusammensetzung $\mathrm{C_8H_{16}Br_2}$. Behandelt man sie mit weingeistiger kalter Kalilösung, so zersetzt sie sich in einen kleinen Antheil Capryliden, hauptsächlich aber in *gebromtes Caprylen,* $\mathrm{C_8\bar{H}_{15}Br}$, eine lauchartig riechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser und von 185° Siedepunkt. Dieses wird erst durch anhaltendes Kochen mit weigeistigem Kali in Capryliden umgewandelt; es verbindet sich mit Brom zu Bromcaprylidenbromür, $\mathrm{C_8H_{15}Br_3}$, einem süsslich riechenden Oel, und im Sonnenlicht zu $\mathrm{C_8H_{14}Br_4}$.

Capryliden, $\mathrm{C_8H_{14}}$, ist ein farbloses, lauchartig riechendes Oel, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, leichter als Wasser und zwischen 133—134° siedend.

Mit Brom liefert es die Verbindung $C_8H_{14}Br_4$, welche nicht unzersetzt flüchtig ist, angenehm fruchtartig riecht und schwer in Weingeist, leicht in Aether und Benzol sich löst. Dieselbe wird durch weingeistiges Kali derartig zersetzt, dass sich eine bei 203—205° siedende Flüssigkeit von lauchartigem Geruch bildet, die durch Natrium weiter zerlegt wird und aus $C_8H_{11}Br$ besteht.

---

3) Chlorvaleriansäure. Valerolactinsäure. Butalanin.

Bei der Einwirkung der unterchlorigen Säure auf die fetten Säuren beobachtete Schlebusch keine Addition der Säuren, sondern eine Substitution. (Ann. d. Chem. u. Pharm. **141**, 322.)

Der Vf. hat die Veränderungsproducte der Valeriansäure in dieser Hinsicht untersucht und erhielt dabei Monochlorvaleriansäure, nicht ganz frei von Valeriansäure und Wasser, als hellgelbes Oel von scharf hustenreizendem Geruch, leicht in Aether löslich.

Durch Zersetzung der Chlorbaldriansäure mit Aetzbaryt erhielt der Vf. dieselbe Säure, Valerolactin oder Oxybaldriansäure, welche Clark und Fittig (Ann. d. Chem. u. Pharm. **139**, 206) durch Zersetzung der Brombaldriansäure mittelst Silberoxyds darstellten.

Das Kupfer- und Silbersalz, $2(C_5H_9CuO_3) + H_2O$ und $C_5H_4AgO_3$, beschreibt der Vf. übereinstimmend mit Clark und Fischer, das Barytsalz, welches letztere nicht darstellten, ist eine amorphe hellgelbe leicht lösliche Masse.

Auch die Amidovaleriansäure (Butalanin), $C_5H_{11}NO_2$, gewann der Vf. nach einem ähnlichen Verfahren wie Fittig und Clark und mit übereinstimmenden Eigenschaften, nur sagen letztere, die Säure sei schwer löslich in Alkohol, der Vf. nennt sie unlöslich darin. Die salzsaure Verbindung stimmt ebenfalls mit der von Clark und Fittig gegebenen Beschreibung überein.

Bei Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Palmitinsäure schien ein zweifach gechlortes Product entstanden zu sein.

Ueber die Amidovaleriansäure theilt E. v. Gorup-Besanez mit (Ann. u. Chem. u. Pharm. **142**, 374), dass er durch eigene Versuche und die von Fittig und Clark veröffenttichten die Ueberzeugung gewonnen habe, dass jene Säure völlig identisch sei mit dem von ihm in der Bauchspeicheldrüse des Ochsen aufgefundenen Butalanins. Die kleinen Unterschiede in der Art des Sublimirens (vorherige Schmelzung) und in der Zerfliesslichkeit des Nitrats und Hydochlorats verlieren ihre Bedeutung, da der Vf. früher nur mit sehr wenig und theilweise unreinem Material experimentiren konnte. Ebenso sind die Differenzen in der Art der Krystallisation des Butalanins gelöst, denn der Vf. sah das aus Bromvaleriansäure gewonnene Product ebenso gut bisweilen in sternförmigen Nadeln anschiessen, wie das Butalanin in rhombischen Tafeln.

Dagegen stimmen des Vfs. Versuche über die unzersetzte Flüssigkeit der Bromvaleriansäure mit Cahours' Angaben nicht überein, vielmehr beobachtete er gleich Schneider und Clark-Fittig stets Zersetzung der Säure.

---

4) Ueber das gallussaure Silberoxyd.

(Briefliche Mittheilung von C. Barfoed an Erdmann.)

In seiner interessanten Abhandlung „über die Umwandlung der Gallussäure in Gerbsäure" (dies. Journ. **102**, 111) theilt Herr Jul. Löwe mit, dass, wenn man eine kalte, gesättigte Lösung von freier Gallussäure mit salpetersaurem Silberoxyd mische und die Wandungen des Glasgefässes mit einem Glasstabe reibe, so setzte sich an diesen Reibstellen das bis jetzt unbekannte gallussaure Silberoxyd auf ähnliche Weise wie das phosphorsaure Magnesia-Ammoniak ab, während eine freiwillige Ausscheidung desselben niemals ohne Reibung gelinge. — Da ich indessen dieses Salz auf eine etwas andere Weise durch freiwillige Absetzung und in recht bedeutender Menge erhalten habe, sei es mir im Interesse der Sache gestattet, eine kleine Mittheilung darüber zu machen. Ich erhielt es, als ich vorigen Winter das analytische Verhalten der Gallussäure einer Revision unterwarf, und da ich die Beobachtung davon in meiner vor einigen Monaten ge-

druckten Schrift: „De organiske Stoffers qualitative Analyse“ aufgenommen habe, darf ich sie vielleicht als eine wörtliche Uebersetzung der ganzen darauf bezüglichen Stelle hier wiedergeben:

„Durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd erleidet eine Auflösung von freier Gallussäure in der Kälte sogleich keine Veränderung, allein nach einigen Minuten fängt die Mischung an, unter Reduction des Silbers trübe zu werden. In der Wärme geschieht dieses augenblicklich und das Silber setzt sich theils als ein loser grauer Niederschlag, theils als eine spiegelnde Belegung auf dem Glase ab. — Anders verhält sich aber eine Lösung von einem gallussauren Alkali; allein hier kommt es doch wieder darauf an, ob die Lösung einen Ueberschuss von der Säure oder der Base enthält. Ist die Mischung nämlich sauer, so giebt sie einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher — und besonders, wenn er sich etwas langsam bildet, was in einer nicht zu starken Lösung geschieht — unter dem Mikroskop als feine Nadeln in pinsel- oder fächerförmigen Gruppen oder in garbenförmigen, in der Mitte stark zusammengeschnürten Bündeln hervortritt. Ist die Mischung dagegen alkalisch, wenn auch nur ganz schwach, so nimmt sie durch den Zusatz der Silberlösung eine dunkelbraune Farbe an, und verhält sich also in diesem Falle mehr einer Lösung von Gerbsäure ähnlich. — Der weisse krystallinische Niederschlag wird von Salpetersäure leicht gelöst und mit einigermassen reichlichem Wasser gemischt giebt er durch Zusatz von Ammoniak eine klare röthliche Lösung, allein diese fängt bald an trübe und dunkel zu werden. Durch Stehen nimmt der weisse Niederschlag eine graue Farbe als Folge einer Reduction an, und durch Erhitzen mit der Flüssigkeit, worin er gebildet wurde, bringt er einen ausserordentlich schönen Spiegel an dem Glase hervor.“

Ich habe, wie gesagt, bei dieser Untersuchung nur das analytische Verhalten vor Augen gehabt, allein es würde mir lieb sein, wenn das hier Mitgetheilte vielleicht auch in anderer Richtung zu benutzen wäre.

Kopenhagen, 12. November 1867.

5) Einige Chromrhodanidverbindungen.

Zu der ersten von Clasen (dies. Journ. **96**, 349) bekannt gemachten Chromrhodanidverbindung hat Dr. J. Roesler mehre neue hinzugefügt (Ann. d. Chem. u. Pharm. **141**, 185).

1) *Kaliumchromrhodanid*, $3K\overset{''}{C}y + Cr_2\overset{''}{C}y_3 + 8\dot{H}$. Bereitung: man vermischt Lösungen von 6 Th. Rhodankalium und 5 Th. Chromalaun, erwärmt bis zum Sieden, fällt aus der erkalteten rothen Lösung durch Alkohol alles Kalisulfat heraus und dampft das Filtrat zur Krystallisation.

Eigenschaften: dunkelrothe fast schwarze, luftbeständige Krystalle des quadratischen Systems, löslich in 0,72 Th. Wasser und 0,94 Th. Weingeist, verlieren bei 110° ihr Wasser und ihre Durchsichtigkeit. Die Lösung wird nicht durch Schwefelammon und kohlensaure Alkalien, auch nicht durch kalte Natronlauge, aber durch heisse Natronlauge und durch Ammoniak nach längerem Kochen zersetzt, ebenso durch kochende verdünnte und concentrirte kalte Salzsäure, so wie durch Salpetersäure. — Lösungen von Erdalkalisalzen, von Cadmium, Kobalt, Nickel, Zink, Mangan und Eisen werden durch die des Kaliumchromrhodanid nicht gefällt, Kupfervitriollösung wird violett und giebt später einen braunen Niederschlag, Quecksilberchlorid fällt roth, Quecksilberoxydulsalz gelb, später grünlich braun werdend.

2) *Ammoniumchromrhodanid*, $3NH_4\overset{''}{C}y + Cr_2\overset{''}{C}y_3 + 8\dot{H}$, mit dem vorigen isomorph. Bereitung: analog der des Kaliumsalzes. Eigenschaften: ganz ähnlich.

3) *Natriumchromrhodanid*, $3Na\overset{''}{C}y + Cr_2\overset{''}{C}y_3 + 18\dot{H}$. Bereitung: man löst das aus 8 Th. Chromalaun gefällte Chromoxyd in Schwefelsäure, neutralisirt mit kohlensaurem Natron, setzt 9 Th. Rhodannatrium hinzu, kocht einige Zeit, verdampft zur Trockne und zieht mit Alkohol aus. Die alkoholische Lösung giebt beim Eindampfen Krystalle. Eigenschaften: An der Luft zerfliessliche rothe Blättchen, die im Exsiccator zu rothem Pulver zerfallen, bei 110° ihr Wasser verlieren und gegen Reagentien weniger beständig sind, als die vorigen Salze.

4) *Baryumchromrhodanid*, $3BaC\overset{''}{y} + Cr_2C\overset{''}{y}_3 + 16\dot{H}$. Darstellung: aus Chromchlorid und Rhodanbaryum durch Eindampfen. Eigenschaften: kurze rubinrothe Prismen, an der Luft zerfliessend, im Exsiccator verwitternd.

5) *Silberchromrhodanid*, $3Ag\overset{'}{C}y + Cr_2C\overset{''}{y}_3$, bei 100° getrocknet. Darstellung: durch Fällung eines der vorigen Salze mit Silbernitratlösung. Eigenschaften: braunes Pulver, welches 53,91 p.C. Wasser enthält und bei 100° blassroth wird, unlöslich in Salpetersäure und Ammoniak, löslich in Cyankalium mit kirschrother Farbe, zersetzbar durch Natron und Schwefelwasserstoff. Lichtbeständig.

6) *Bleichromrhodanid* fällt durch Wechselzersetzung des Kaliumsalzes mit Bleizucker als rosenrother Niederschlag, der nach einiger Zeit in der Flüssigkeit gelb wird.

Der rothe Niederschlag hat die Zusammensetzung

$$3PbC\overset{''}{y} + Cr_2C\overset{''}{y}_3 + 4\dot{P}b\dot{H} + 8\dot{H}$$

und geht durch Waschen mit kaltem Wasser unter Verlust von Rhodanblei in ein gelbes und schliesslich in ein orangegelbes Pulver über.

Das gelbe Pulver hat die Zusammensetzung

$$2PbC\overset{''}{y} + Cr_2C\overset{''}{y}_3 + 4\dot{P}b\dot{H} + 5\dot{H}$$

und ist in Wasser von 80° beständig, kochendes Wasser aber entzieht ihm alles Rhodanblei und es hinterbleibt ein Gemenge von Bleioxyd und Chromoxyd.

Chromrhodanwasserstoff. Wird das rothe Blei- oder Silbersalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das rothe Filtrat eingedampft, so erhält man unter Freiwerden von Schwefelblausäure nichts als Chromrhodanid, wie schon Clasen (a. a. O.) beobachtete.

Um die Chromrhodanverbindungen zu gewinnen, ist es gleichgültig, ob das Chromoxyd in der grünen oder violetten Modification zur Anwendung gelangt.

---

6) Pariser Violett, ein neuer Anilinfarbstoff.

Ueber diesen schönen Farbstoff, von welchem auf der diesjährigen Pariser Ausstellung ein Block von 150 Kilogrm.

sich befand, theilt Ch. Laut Folgendes mit. (The Laboratory, Mai, No. 8, p. 138.)

Seit dem Jahre 1861 beschäftigte sich der Vf. mit der Einwirkung oxydirender Mittel, speciell salpetersauren Quecksilberoxyds, auf Methyl- und Aethyl-Anilin. Während das letztere ganz werthlose Producte gab, erhielt er aus ersterem sehr schöne, reiche und leicht anwendbare violette Farbstoffe, die aber wegen ihrer geringen Beständigkeit in der Färberei keine Anwendung fanden.

Inzwischen ist es zwei Jahre später Hofmann gelungen, seinen violetten Anilin-Farbstoff in die Färberei einzuführen, weil der Geschmack des Publikums diese Farbe liebt, obwohl sie in der Sonne verbleicht. Es hat daher neuerlich Bardy, der Chemiker des Hauses Poirrie u. Chappat, welches den oben erwähnten Block zur Ausstellung geliefert hat, nach einem Verfahren gesucht, Methylanilin leicht im Grossen darzustellen und hat es gefunden, indem er Anilin, Salzsäure und Methylalkohol in Eisengefässen unter starkem Druck (oft unter 140 Atmosphären) digerirte und das Product mit Jod und chlorsaurem Kali erhitzte. Dabei schied sich der neue Farbstoff als jodwasserstoffsaure Verbindung unlöslich aus. Durch Zersetzung derselben mit Soda macht man die Base frei und führt sie in die salzsaure Verbindung über.

Neuerdings hat der Vf. gefunden, dass das chlorwasserstoffsaure Methylanilin, wenn es nur bis 100—120° C. erhitzt wird, eine reichliche Menge Farbstoff, löslich in Wasser, liefert.

Ueber die Zusammensetzung dieses violetten Farbstoffs von Bardy (oder eigentlich von ihm selbst entdeckt) verglichen mit dem von Hofmann hat der Vf. die Ansicht, dass sie beide nicht identisch, sondern nur isomer seien. (Analysen liegen nicht vor.) Denn Hofmann erhielt sein Violett durch Methylirung des Rosanilins, welches seinerseits eine Combination aus Anilin und Toluidin enthält, dagegen stellte der Vf. sein Violett aus Anilin, frei von Toluidin, dar und bemerkt dazu, dass Anilin, welches mehr als 5 p.C. Toluidin enthalte, zur Darstellung des Violetts ungeeignet sei.

7) Ueber Julin's Chlorkohlenstoff.

Die Verbindung, welche Julin durch Zersetzung aus Naphtalen erhielt, hat Berthelot $C_{10}H_{10}$ formulirt. Müller vermuthet, dass die von ihm aus dem Benzol dargestellte Verbindung C_6Cl_6 damit identisch sein möchte.

Jüngst hat Basset (Journ. Chem. Soc. [2] 5, p. 443) dieselbe Verbindung gewonnen, indem er Chloroformdämpfe durch ein langes mit Porzellanstücken gefülltes Rohr in der Rothgluth leitete. Das halbflüssige Product wurde im Wasserbade verdampft, mit verdünntem Weingeist ausgekocht und der Rückstand in einem Gemisch von Benzol und Alkohol gelöst. Die ausgeschiedenen bräunlichen Krystalle wurden bei der Sublimation ganz weiss. Sie lösten sich nur wenig in Alkohol und verflüchtigten sich ein wenig bei 100°. Schmelzpunkt 231° (corrig.). Die Bestimmung der Dampfdichte zeigt, dass diese Verbindung aus C_6Cl_6 besteht, dass also Julin's und Müller's Kohlenchlorid identisch sind. Dampfdichte 10,06, berechnet 9,87.

---

8) Binitrochlorphenylsäure.

Diese Säure, welche Griess (dies. Journ. 77, 493) bekanntlich durch Behandlung der Chlorphenylsäure mit Salpetersäure erhielt, stellt J. Stenhouse auf bequemere Weise dar (Journ. Chem. Soc. [2], 5, Septbr. 1867, p. 433).

Man übergiesst 3 Th. Pikrinsäure mit 3 Th. Wasser, trägt 1 Th. Jod ein und behandelt das Gemenge in einem mit Condensationsrohr versehenen Apparat so lange, bis keine Oeltropfen mehr zurückfliessen, sondern Kohlensäure und Stickoxyd sich zu entwickeln beginnen. Dann destillirt man bei 120° C. das Chlorjod so viel als möglich ab, wäscht den krystallinischen Rückstand mit etwas kaltem Wasser und krystallisirt ihn aus viel heissem Wasser um. Bei zu langer Einwirkung des Chlorjods erhält man nichts als Chloranil.

Die reine Säure hat den Schmelzpunkt 103° und alle Eigenschaften, die Griess ihr beilegt, auch die Zusammensetzung $C_6H_3ClN_2O_5$. Ebenso ihr Silbersalz.

Bei der Einwirkung des Chlorjods auf Styphninsäure ent-

stehen ganz andere Producte, nämlich Chlorpikrin und Kohlensäure, zum Beweis, dass die Styphninsäure einen andern Kern als die Pikrinsäure enthält.

---

9) Neue Reaction zur Unterscheidung der Weinsäure und Citronensäure.

Wenn man nach E. Chapman und Smith ein citronensaures Salz mit einer stark alkalischen Lösung von übermangansaurem Kali kocht, so wird die Flüssigkeit allmählich grün und behält diese Farbe bei. Nicht so wenn statt des citronensauren ein weinsaures Salz so behandelt wird. Dann reducirt sich das Permanganat sofort zu Mangansuperoxyd. Man kann auch wahrscheinlich das mangansaure Salz von Haus aus anwenden, dann würde bei Anwesenheit von Citronensäure die grüne Färbung bleiben, bei Weinsäure Entfärbung eintreten. Es muss nur darauf gesehen werden, dass in beiden Fällen die Lösung sehr stark alkalisch ist.

(The Laboratory, April, No. 3, p. 39.)

---

10) Wirkung des Zinks auf Phosphorchlorür und Jodäthyl.

In der Absicht Triphosphamine zu bereiten, behandelten E. T. Chapman und M. H. Smith ein Gemenge von Jodäthyl, Dreifach-Chlorphosphor und Zink in zugeschmolzenen Röhren 8—9 Stunden im Wasserbade. Das Zink bedeckt sich mit einem bräunlich orangefarbenen Ueberzug und dazwischen waren scharlachrothe Krystalle verstreut, die sich in der Wärme wieder lösten. Die letzteren wiesen sich als Jodphosphor, PJ_2, aus. Der flüssige Röhreninhalt entwickelte mit Wasser Aethylwasserstoff und lieferte einen braunen Bodensatz, der Zink enthielt und mit Kalilauge gekocht Phosphorwasserstoff gab. Keine Spur Triäthylphosphin hatte sich gebildet.

The Laboratory, April 1867, No. 2, p. 22.)

XLII.

Ueber einige Bestandtheile des Roggensaamens.

Von

Prof. Dr. H. Ritthausen.

(Fortsetzung aus Bd. **99**, p. 439—454 dies. Journ.)

Neben den Proteïnkörpern, welche ich aus dem Roggen darstellte und über deren Eigenschaften, Zusammensetzung ich am a. a. O. berichtete, wurden noch mehrere andere Substanzen gewonnen, deren Eigenschaften, Vorkommen im Roggen etc. genügendes Interesse darbieten, um folgende Notizen darüber zu veröffentlichen.

1) In Weingeist lösliches Gummi.

Dasselbe ist in allen wässerigen und den weingeistigen Lösungen enthalten, die man bei Behandlung von Roggenmehl oder feinem Schrot mit Weingeist bis zu etwa 50 p.C. Tr. (0,930 spec. Gew.) in der Kälte oder Wärme erhält. Diese stets braungelb gefärbten Lösungen erscheinen bei einiger Concentration und in der Kälte dickflüssig oder schleimigflüssig, sind schwierig zu filtriren und fliessen auch ziemlich träg im Heber ab. Setzt man, nachdem sie durch Decantiren nach längerem Stehen vollständig klar geworden sind und die klare Flüssigkeit mit dem Heber abgehoben ist, viel starken Weingeist hinzu, so bildet sich ein langfadiges, voluminöses und farbloses Gerinnsel, das sich beim Umrühren theils um den Glasstab wickelt, theils unter völliger Klärung der Flüssigkeit rasch zu Boden setzt. Wäscht man die Fällung, ist die bräunliche Flüssigkeit abgegossen, einigemal durch Decantiren mit starkem Weingeist aus, entwässert zuletzt mit Alkohol und trocknet, nachdem die Masse im leinenen Filter gesammelt und ausgepresst worden ist, in der Leere über Schwefelsäure, so erhält man eine *vollkommen farblose, voluminöse* und *lockere Substanz.*

Bei Prüfung derselben auf N wurden nur sehr unbedeutende Mengen NH_3 erhalten (in Folge einer unerheblichen

Beimischung einer Proteïnsubstanz). Die C- und H-Bestimmung ergab nach dem Trocknen bei 110° C. die folgenden Resultate:

0,295 Grm. gaben 0,011 Grm. Asche (als Rückstand im Platinschiffchen).

0,295 Grm. gaben 0,463 CO_2 und 0,16 Wasser = 0,1263 C und 0,0177 H.

Unter Abzug der Asche berechnet sich die Zusammensetzung:

C	44,4
H	6,23
O	49,37

welche sehr genau der Formel $C_6H_{10}O_5$ entspricht.

Das so getrocknete Gummi löst sich fein gepulvert langsam in Wasser, bildet aber selbst bei Anwendung grösserer Mengen Wasser, z. B. 1 Th. Substanz mit 25—30 Th. Wasser, eine nicht ganz klare dickflüssige Lösung, die nur träge aus dem Glase fliesst und schwierig filtrirt. Wässeriger Weingeist löst auch nach längerer Zeit nicht ganz vollständig wieder auf, erzeugt aber auch, wenn nicht sehr viel mehr als die etwa 30—40fache Menge angewandt wird, eine sehr schleimige, schwer filtrirende Lösung. Beim Verdunsten der wässerigen oder weingeistigen Lösung bleibt ein klarer, durchsichtiger, dem arabischen Gummi ähnlicher, wenig gelb gefärbter Rückstand, welcher sich wie die ursprüngliche Substanz verhält.

Kupfervitriol und Kali geben in den Lösungen einen sehr voluminösen schleimigen Niederschlag von hellblauer Farbe, unlöslich in überschüssigem Kali und unveränderlich in der Hitze. Bleiessig, Bleizucker und salpetersaures Quecksilberoxydul fällen nicht.

Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen die Substanz nur theilweise auf; sie ballt sich beim Kochen zu durchscheinenden, meist etwas gelblich gefärbten Klümpchen (in grösseren Stückchen angewandt, gequollnem Kirschgummi ähnlich) zusammen.

Die wässerige und weingeistige Lösung zeigten keine Einwirkung auf polarisirtes Licht; da concentrirtere Lösun-

gen nicht durchsichtig genug sind, konnten freilich nur verdünnte für diese Prüfung benutzt werden.

Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhält man stark rechts drehenden, schwer krystallisirenden Zucker (Dextrose). 1 Grm. Substanz gab mit 100 C.C. verdünnter Säure (1 : 20) erst 4 Stunden im Wasserbade, dann 4 Stunden hindurch unter oftmaliger Erneuerung des verdunsteten Wassers gekocht 0,82 Grm. Zucker (mit Fehling'scher Cu-lösung bestimmt); nach nur 3stündigem Kochen mit stärker verdünnter Säure erhielt ich von 1 Grm. nur 0,45 Grm. Zucker. Die so gewonnene Zuckerlösung zeigte, mit Kreide neutralisirt, Gyps durch Alkohol ausgefällt, dann verdampft, in Wasser gelöst und durch Kohle völlig entfärbt, im Polarimeter starke Ablenkung nach Rechts; nachdem ich dieselbe wieder zur dünnen Syrupsconsistenz abgedampft hatte, bildete sich bei wochenlangem Stehen eine Anzahl kleiner Krystalle ohne bestimmt erkennbare Form.

Die angegebenen Eigenschaften des Gummi erweisen eine so grosse Aehnlichkeit mit den als *Pflanzenschleim* bezeichneten Stoffen, dass man es ebensowohl als *Pflanzenschleim* bezeichnen könnte. Dasselbe ist fertig gebildet im Roggensaamen vorhanden, ertheilt dem aus Roggenmehl bereiteten Teige die eigenthümliche Schlüpfrigkeit, die man an diesem beobachtet und trägt wohl nicht unwesentlich zur Verstärkung der bekannten Klebkraft des aus Roggenmehl dargestellten Kleisters bei.

Man gewinnt den Körper am einfachsten und nahezu rein auf die Weise, dass man Roggenmehl mit so viel 50procentigem Weingeist mischt, dass letzterer das Mehl noch 4 bis 5 Zoll hoch bedeckt, dann in den ersten 24 Stunden häufig kräftig durchschüttelt, hiernach durch Decantiren klärt. Die *völlig klare*, mit dem Heber abgezogene Lösung wird mit viel starkem Alkohol vermischt und durch diesen gefällt.

Es zeigt diess Gummi, das man *Schleimgummi* nennen könnte, nur wenig Aehnlichkeit mit dem Körper, welchen v. Bibra*) als Roggengummi beschrieben hat. Dieses ist

*) v. Bibra, die Getreidearten und das Brot, p. 292.

unlöslich in Weingeist, rothbraun gefärbt und wird beim Eindampfen der wässerigen Lösung oder nach wiederholtem Auflösen unlöslich in Wasser; neutrales und basisch essigsaures Bleioxyd geben in der wässerigen Lösung starke Niederschläge. Ich habe diese Angaben von v. Bibra nicht näher untersucht; da aber das Gummi aus dem wässerigen Extract des Roggenmehls erhalten wurde, so musste es auch die von mir dargestellte farblose Substanz enthalten. Daher bin ich fast geneigt zu glauben, dass das v. Bibra'sche Roggengummi keine reine Substanz ist, sondern ein Gemenge von Schleimgummi mit einem stark gefärbten stickstoffhaltigen Körper.

---

2) Cholesterin und Palmitinsäure im Fette des Roggens.

Das Gemenge von Fetten, welches man aus ätherischen oder in der Wärme dargestellten alkoholischen Extracten des Roggens erhält, ist tief braunroth gefärbt, bei gewöhnlicher Temperatur sehr dickflüssig und sondert bei längerem Stehen eine gewisse Menge fester Fette ab. Vermischt man dasselbe darnach wieder mit wenig Aether, so wird das Oleïn so dünnflüssig, dass man den grössten Theil desselben auch bei niedriger Temperatur durch Filtriren von den festen Ausscheidungen trennen kann. Den Filterinhalt presste ich darnach zwischen Papier stark aus und behandelte ihn dann mit warmem Alkohol, welcher, sofern ätherische Lösung des Roggens angewendet war, einen sehr schwer löslichen farblosen Rückstand liess. Ich kochte diesen mit 25procentiger Natronlauge, wusch die grösstentheils nicht verseifte, in der Hitze geschmolzene Masse mit warmem Wasser und löste dann in Aether.

Aus der ätherischen Lösung krystallisirten nun während der Erkaltung grosse glänzende durchsichtige Blätter.

Die so möglichst rein dargestellte Substanz färbt sich mit Schwefelsäure oder Salzsäure und Eisenchlorid erhitzt *schön blau* (Reaction von Schiff); mit Salpetersäure vorsichtig eingetrocknet unter Zufügung von Ammoniak *hochroth;* mit concentrirter Schwefelsäure zerrieben und Chloroform hinzu-

gefügt erhält man nach einiger Zeit eine *schön blaue* bis violette Lösung.

Nach diesen Reactionen ist die Substanz *Cholesterin*, das ich schon früher auch im Weizen aufgefunden habe*).

Die in warmem Alkohol gelösten festen Fette wurden nach Verdampfung des Alkohols mit Natronlauge verseift, die Seifenlösung mit essigsaurem Blei gefällt, der Niederschlag nach dem Trocknen mit Aether behandelt, so lange noch ölsaures Blei sich löste, das rückständige Bleisalz dann mit Salzsäure zersetzt. Aus der alkoholischen Lösung der freien Säuren wurden durch alkoholische Lösung von essigsaurem Blei zwei Fällungen dargestellt, die bei der Analyse folgende Resultate gaben:

1. Fällung.

0,4595 Substanz gaben 0,9035 $\mathfrak{C}\Theta_2$ und 0,3454 Wasser = 0,2464 C und 0,0384 H.

2. Fällung.

0,3775 Substanz gaben 0,7405 $\mathfrak{C}\Theta_2$ und 0,291 Wasser = 0,202 C und 0,032 H.

Es enthalten die Niederschläge:

	I.	II.
C	53,62	53,51
H	8,36	8,47

welche Zahlen verglichen mit der Zusammensetzung des *palmitinsauren* Bleis ($\mathfrak{C}_{16}H_3PbO_2$), C = 53,26 p.C.; H = 8,64 p.C., wohl keinen Zweifel darüber lassen, dass die zur Untersuchung verwendete Fettsäure aus Roggen fast *reine Palmitinsäure* war. Eine Differenz in den gefundenen und den aus der Formel berechneten Zahlen erklärt sich durch einen geringen Gehalt an Oelsäure, was durch die Schmelzpunkte der aus den Niederschlägen wieder abgeschiedenen Säuren bestätigt wird. Die Säure aus I. schmolz bei 56,8° C., aus II. bei 59,5°.

Es folgt aus diesen Bestimmungen, dass in dem zur Darstellung benutzten Roggen *kein Stearin* und *keine Stearinsäure* enthalten sein konnte.

Es scheint indessen *Palmitin* nicht das einzige feste Fett

*) Dies. Journ. 88, 451.

des Roggens zu sein; die von Palmitin und Cholesterin abfiltrirte Fettmasse setzte bei längerem Stehen unter langsamer Verdunstung der geringen Menge hinzugefügten Aethers eine voluminöse, beinahe gallertartige Substanz ab, wahrscheinlich die Verbindung eines niederen Gliedes der Reihe der festen Fettsäuren. Leider wurde die Untersuchung durch einen Unfall, bei welchem auch die gesammte Menge des dunkelbraunen öligen Fettes (etwa 5 Loth) verloren ging, vereitelt.

Die Ausbeute an Palmitin und Cholesterin war sehr gering, so dass der Gehalt von diesen Fettkörpern im Roggen als sehr gering angesehen werden muss.

Uebrigens kann ich bestätigen, was schon v. Bibra bezüglich des Roggenfettes bemerkt, dass dasselbe in reinem Zustande und frisch den eigenthümlichen Geruch bietet, den man bei Getreide oder frischem Mehlteig wahrnimmt. Verseift man das Fettgemenge, so tritt ein sehr starker, angenehm gewürziger Geruch auf, und in der verdünnten Seifenlösung steigen langsam farblose Oeltropfen an die Oberfläche, von welcher Natur diese sind, habe ich aus dem eben angeführten Grunde nicht untersuchen können.

---

3) Buttersäuregährung des Roggenmehls.

Roggenmehl war bei Sommertemperatur mit viel Wasser, das $^1/_{10}$ p.C. Kalihydrat gelöst enthielt, vermischt worden. Die Mischung blieb statt einiger Stunden einen Tag stehen, und ich fand sie dennoch in voller lebhafter Gährung. Die Flüssigkeit reagirte stark sauer; nachdem sie mit Kali wieder alkalisch gemacht war, hielt die Gährung noch bis zum 4. Tage an, zeigte sich dann aber als beendet. Man nahm nun die über dem Mehl stehende Flüssigkeit mit dem Heber ab, dampfte bis zu geringem Volumen ein und destillirte den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure, so dass die zuerst und die zuletzt übergehende Flüssigkeit für sich gesammelt wurde. Die stark sauren Destillate hatten den Geruch reiner Buttersäure; sie wurden mit Kali neutralisirt, durch Eindampfen concentrirt und dann mit Silberlösung gefällt. Die erhaltenen weissen käsigen Niederschläge löste man, nach-

dem sie auf dem Filter gesammelt waren, in wenig kochendem Wasser wieder auf und liess krystallisiren.

Die Silbersalze aus dem 1. und 2. Destillat gaben nun getrocknet:

I. Destillat.	II. Destillat.
Ag = 56,2 p.C.	Ag = 55,4 p.C.
0,729 Substanz gab Ag 0,410.	0,675 Substanz gab Ag 0,3745.

Da buttersaures Silber ($C_4H_7AgO_2$) 55,4 p.C. Ag enthält so folgt, dass sich bei der erwähnten Gährung des Roggenmehls in alkalischer Flüssigkeit fast ausschliesslich *Buttersäure* und eine nur sehr geringe Menge einer anderen Säure gebildet hat.

Es ist wahrscheinlich, dass im Mehle vorhandener Zucker — dessen Anwesenheit freilich vielfach bestritten wird — diese bei der Temperatur von 18—20° C. verhältnissmässig rasch eingetretene Gährung begünstigt hat.

XLIII.

Ueber das hippursaure Eisenoxyd und seine Anwendung zur Bestimmung der Hippursäure.

Von

Dr. E. Salkowski.

Die ausführlichen Lehr- und Handbücher der organischen Chemie geben über das hippursaure Eisenoxyd fast übereinstimmend Folgendes*) an: „Neutrales anderthalb Chloreisen giebt mit kaltem hippursauren Kali einen hellisabellgelben Niederschlag, welcher in heissem Wasser oder beim Trocknen bei 30° unter Ausscheidung von Wasser zu einer braunen terpentinartigen Masse zusammenfliesst. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, besonders in heissem, scheidet sich beim Erkalten theils amorph, theils in Büscheln von rothen, schiefen rhombischen Säulen aus.“ Ueberall, auch in der Originalarbeit von Schwarz**), vermisst man eine genaue

*) Gmelin, Handbuch der Chemie. 4. Aufl. Bd. **6**, p. 63.

) Ann. d. Chem. u. Pharm. **54, 29.

Angabe der Formel, nur Wreden*) giebt, gelegentlich seiner Methode zur Titrirung der Hippursäure im Harn, an, dass das hippursaure Eisenoxyd die Zusammensetzung

$$Fe_2O_3 3(C_{18}H_8NO_5)$$

habe. Bei einer Darstellung des in Rede stehenden Salzes beobachtete ich Erscheinungen, welche mir die oben angegebene Zusammensetzung von vornherein unwahrscheinlich machten. Fällt man nämlich eine verdünnte Lösung von neutralem hippursauren Natron durch tropfenweisen Zusatz einer möglichst neutralen Eisenchloridlösung, bis in einer Probe des Filtrats ein weiterer Zusatz nichts mehr fällt, so hat das Filtrat und das Waschwasser eine stark saure Reaction und scheidet beim Stehen von selbst oder nach dem Eindampfen Krystalle von Hippursäure ab. Sättigt man ferner das Filtrat mit kohlensaurem Natron, filtrirt von einem geringen Niederschlag von Eisenoxyd ab, der vom Ueberschuss des Fällungsmittels herrührt, und versetzt dann das Filtrat, nachdem man es nöthigenfalls vorher mit Salzsäure wieder neutralisirt hat, mit Eisenchlorid, so scheidet sich aufs Neue ein isabellfarbener Niederschlag von hippursaurem Eisenoxyd ab. Das Filtrat dieses Niederschlages enthält wiederum etwas freie Hippursäure. Mit einem Wort: es wird bei dieser Fällung stets Hippursäure frei und es ist unmöglich, aus einer neutralen Lösung von hippursaurem Natron alle Hippursäure durch Eisenchlorid auszufällen. Hippursäure kann aber nicht frei werden, wenn die Zersetzung nach der Formel

$$3(NaO,C_{18}H_8NO_5) + Fe_2Cl_3 = Fe_2O_3,3(C_{18}H_8NO_5) + 3NaCl$$

vor sich geht, es muss somit ein basisches Salz entstehen. — Wäscht man den Niederschlag so lange aus, bis im Waschwasser kein HCl durch Silberlösung mehr nachweisbar, trocknet ihn dann bei 105°, so ergiebt die Analyse für ihn in der That die Zusammensetzung $Fe_2O_3,2(C_{18}H_8NO_5)$. In 3 Proben erhielt ich folgende Resultate:

Angewandte Substanz	Rückstand nach der Einäscherung	in p.C.
0,4930 Grm.	0,0945 Grm.	19,16 p.C. Fe_2O_3
0,309 „	0,057 „	18,41 „
0,466 „	0,0885 „	18,98 „

*) Dies. Journ. 77, 447.

Das Mittel aus den 3 Bestimmungen 18,85 p.C. stimmt hinreichend genau mit dem durch die Formel erforderten Eisengehalt von 19,04 p.C. überein. Die Umsetzung erfolgt nach der Formel:

$$Fe_2Cl_3 + 3(NaO,\overline{Hipp}) = Fe_2O_3,2\overline{Hipp} + 3\,NaCl + \overline{Hipp}.$$

Das hippursaure Eisenoxyd ist in Wasser nicht ganz unlöslich, namentlich nicht bei gleichzeitiger Anwesenheit freier Hippursäure, daher bekommt man, auch wenn man zu einer grösseren Quantität hippursaures Natron wenige Tropfen Eisenchloridlösung setzt, im Filtrat immer schon die Eisenreaction mit Schwefelcyankalium, trotzdem durch Zusatz von Eisenchlorid noch mehr gefällt wird, daher ist auch im Waschwasser, man mag waschen, wie lange man wolle, stets Eisen enthalten, auch wenn lange kein HCl und Natron (durch Flammenfärbung) mehr nachweisbar ist. In überschüssigem Eisenchlorid ist das Salz ziemlich leicht löslich.

Erhitzt man das frischgefällte hippursaure Eisenoxyd im feuchten Zustande, so erleidet es schon bei ca. 35 — 40° eine sehr bemerkenswerthe Veränderung: es sinkt, wie allgemein angegeben wird, zu einer harzartigen braunschwarzen dichten Masse zusammen, welche in der Wärme weich und klebrig ist, in der Kälte erstarrt und spröde wird. Diese Veränderung beschränkt sich aber nicht, wie man bisher annahm, auf die Form, sondern ist gleichzeitig eine stoffliche. Auf diese Vermuthung führte mich folgende Beobachtung: ist das hippursaure Eisenoxyd beim Erhitzen nur noch wenig feucht und gröblich zertheilt, so sieht man aus jedem Partikelchen ein Tröpfchen austreten, welches beim Erkalten krystallisirt. Die Krystalle erweisen sich als Hippursäure. Ich schloss daraus, dass beim Erhitzen wahrscheinlich ein noch basischeres Salz entstehe. Um diese Voraussetzung zu prüfen, wurde eine Quantität gut ausgewaschenes frischgefälltes hippursaures Eisenoxyd in ganz feuchtem Zustande erhitzt, die darüber stehende, stark sauer reagirende Flüssigkeit abgegossen, die amorphe braune Masse nach dem Erkalten gepulvert und so lange mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirte, alsdann

bei 105° getrocknet und eingeäschert. — Bei 3 Analysen erhielt ich:

Angewandte Substanz	Rückstand Fe_2O_3	
0,3135 Grm.	0,0735 Grm. = 23,44 p.C.	Mittel 23,81 p.C.
0,623 „	0,149 „ = 23,92 „	
0,361 „	0,0870 „ = 24,09 „	

Die Formel $2Fe_2O_3,3\overline{Hipp}$ erfordert 23,88 p.C. Dieses entspricht, wie man sieht, fast völlig dem erhaltenen Resultat. Wir haben es sonach nicht mit einer Modification, sondern mit einer neuen Verbindung zu thun. Unter gewissen Verhältnissen erhält man diese Verbindung auch ohne Erwärmen, nämlich beim Fällen sehr concentrirter Lösungen von hippursaurem Natron, dann jedoch nie rein, sondern vermischt mit dem ersterwähnten Salz: es lagert sich dabei in zähen Klumpen am Boden des Gefässes ab. Die Verbindung $Fe_2O_3,3\overline{Hipp}$ habe ich nie erhalten können.

R. Wreden hat vor einiger Zeit ein Verfahren angegegeben, die Hippursäure im Harn durch Titriren mit einer Eisenchloridlösung quantitativ zu bestimmen*) Sein Verfahren ist seitdem, theils mit, theils ohne Kritik, in verschiedene Hand- und Lehrbücher der organischen und physiologischen Chemie übergegangen, ohne indessen, soviel mir bekannt, eine eingehende Prüfung zu erfahren. Hoppe-Seyler sagt**) über die Methode ganz kurz: „sie ist ohne brauchbares Resultat geblieben," fast wörtlich dasselbe, jedoch ebenfalls ohne Angabe des Grundes v. Gorup-Besanez***). Ich kam auf den Gedanken, das Wreden'sche Verfahren einer Prüfung zu unterwerfen, als ich, auf seinem Princip fussend, Hippursäure aus Harn darstellen resp. nachweisen wollte. Der nach Ausfällung der Phosphorsäure und genauer Neutralisation des Harns durch neutrale Eisenchloridlösung entstehende Niederschlag, der reines hippursaures Eisenoxyd

*) Dies. Journ. 77, 446.

**) Hoppe-Seyler: Handbuch der physiologisch-chemischen Analyse, 2. Aufl., p. 263.

***) v. Gorup-Besanez: Lehrbuch der physiologischen Chemie, 2. Aufl., p. 525.

sein sollte, wich in seinen Eigenschaften so erheblich von diesem ab, dass ich mich entschloss, ihn näher zu untersuchen. Wreden hat sich auffallender Weise nicht weiter um den Nachweis bemüht, dass der fragliche Niederschlag hippursaures Eisenoxyd ist, sondern es als selbstverständlich angenommen. Diese Annahme ist aber durchaus unrichtig.

1) Während das hippursaure Eisenoxyd in heissem Weingeist beträchtlich löslich, lösten sich von ihm nur sehr gegeringe Spuren. 2) Während das hippursaure Eisenoxyd, in feuchtem Zustand erhitzt, sich in ein basischeres Salz, eine harzähnliche Masse umwandelt und dabei beträchtlich mechanisch gebundenes Wasser abgiebt, bleibt der Niederschlag unverändert. 3) Beim Erhitzen mit Natronkalk giebt das hippursaure Eisenoxyd Benzingeruch, der obige Niederschlag dagegen Ammoniak. 4) Beim Erhitzen auf einem Platinblech verglimmt das hippursaure Eisenoxyd, indem es sich aufbläht und hinterlässt trocknes rothes Eisenoxyd, der Niederschlag dagegen sinkt, ohne sich aufzublähen, zu einer dichten schwarzen Masse von Eisenoxyduloxyd zusammen, die erst bei heftigem Glühen in Eisenoxyd übergeht. Dabei verbreitet er den Geruch nach verbrannten Federn, während das hippursaure Eisenoxyd beim Einäschern den eigenthümlichen Geruch der Benzoylverbindungen giebt. 5) Uebergiesst man hippursaures Eisenoxyd mit Salzsäure, so löst es sich unter Ausscheidung eines weissen Pulvers, das durch Umkrystallisiren etc. leicht als Hippursäure zu erkennen ist. Der erwähnte Niederschlag aber löst sich in Salzsäure zu einer ganz undurchsichtigen braunrothen Flüssigkeit, aus der sich im Verlauf einiger Tage braune, unter dem Mikroskope völlig amorphe Massen niederschlagen. Dass der Niederschlag übrigens Hippursäure oder Benzoësäure enthält, beweist der Geruch nach Nitrobenzin, welcher auftritt, wenn man nach Linke eine Probe in Salpetersäure löst, zur Trockne dampft und den Rückstand in einem Glasröhrchen erhitzt, allein es sind eben nur Spuren.

Den genauen Nachweis der Hippursäure führte ich in folgender Weise. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird mit kohlensaurer Natronlösung einige Zeit gekocht. Es ent-

stand dabei eine sehr dickflüssige, fast gallertartige braunrothe Flüssigkeit, welche auch nach Zusatz von Wasser äusserst schwierig filtrirte. Das Filtrat war völlig klar, dunkelbraunroth, reagirte alkalisch; Zusatz von kohlensaurem Natron veränderte es nicht, nach Zusatz einer Säure fielen beträchtliche Mengen von Eisenoxyd, ebenso beim energischen Kochen der stark verdünnten Flüssigkeit, es enthielt somit lösliches Eisenoxyd. Durch starke Verdünnung (ca. auf das 8fache) und energisches Kochen wurde nun sämmtliches Eisenoxyd gefällt, das Filtrat zur Syrupsdicke eingedampft, mit Salzsäure angesäuert, mit Aether geschüttelt, der Aether abdestillirt, der Rückstand mit Kalkmilch erwärmt, filtrirt, eingedampft, mit Salzsäure angesäuert. Nach einigen Tagen schieden sich Hippursäurekrystalle ab, stark verunreinigt durch eine harzartige, beim Erwärmen ölige Tropfen bildende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Lösung von kohlensaurem Natron leicht lösliche, äusserst penetrant riechende Materie. Die Krystalle wurden chemisch und mikroskopisch geprüft. — Auch wenn man grössere Mengen des Niederschlags wiederholt mit Alkohol auskocht, diesen zur Trockne verdunstet und den Rückstand mit Salzsäure übergiesst, erhält man Hippursäurekrystalle. 6) Endlich ergiebt die Einäscherung des gut gewaschenen, bei 150° getrockneten Niederschlags 37—40 p.C. Fe_2O_3 als Rückstand.

Ich erhielt bei 3 Bestimmungen, zu denen das Material aus verschiedenen Partien frischen Harnes dargestellt war, folgende Zahlen:

Angewandte Substanz	Fe_2O_3	
0,880 Grm.	0,353 Grm.	= 40,11 p.C.
0,4025 „	0,161 „	= 40,00 „
0,4235 „	0,158 „	= 37,24 „

Dazu kommt noch, dass das hippursaure Eisenoxyd schon in Wasser, wenigstens bei gleichzeitiger Anwesenheit der bei der Umsetzung stets frei werdenden Hippursäure, wie ich oben erwähnt habe, etwas löslich ist, noch viel mehr aber im Harn. In der That gelingt es, wenn man genau nach Wreden's Angabe verfährt, bis man die Endreaction auf dem Blutlaugensalzpapier bekommt, leicht, im Filtrat die Hippur-

säure nachzuweisen. Ich erhielt in einem Fall aus dem Filtrat von ca. 800 C.C. Harn 0,061 Grm. Hippursäure.

Der Umstand, dass das Eisenchlorid hippursaures Natron nie vollständig fällt, würde die Richtigkeit der Methode wohl nicht beeinträchtigen, da bei der Umsetzung, auch wenn 1 At. Hippursäure frei wird, doch immer 1 At. Fe_2Cl_3 3 At. Hippursäure entspricht; zur Bestimmung der Hippursäure im Harn ist das Princip aber ganz unanwendbar.

Selbstverständlich fallen mit der Methode auch die damit gewonnenen Resultate, deren geringe Uebereinstimmung mit älteren Angaben, auch wenn man die Ungenauigkeiten der Methoden berücksichtigt, sehr auffallend war. Wreden schätzte nach seiner Methode den Hippursäuregehalt im Mittel auf 0,308 p.C., während nach den Angaben von Bence Jones und Thudichum von einem Erwachsenen im Mittel höchstens 0,5 Grm. in 24 Stunden ausgeschieden wird.

XLIV.

Bestimmung der stickstoffhaltigen organischen Materien im Wasser.

Die Ermittelung der organischen stickstoffhaltigen Substanzen im Trinkwasser ist bekanntlich eine der schwierigsten Aufgaben des Analytikers und bis jetzt noch nicht einmal auszuführen versucht. Blyth und Hofmann in ihrem Bericht an das Gesundheits-Commite (1856) deuten den Weg an, welcher einzuschlagen sei, indem man nach Abzug des Stickstoffs, der dem Ammoniak und der Salpetersäure angehört, vom Gesammtgehalt des Wassers an Stickstoff zu einem Schluss auf den Gehalt an anderen Stickstoffverbindungen gelange, aber sie verschweigen nicht, wie verwickelt dieser Weg sei und wie wenig er Hoffnung auf zuverlässige Resultate gebe, abgesehen davon — wollen wir hinzufügen — dass man aus dem so gewonnenen Resultate keine Anhaltspunkte zum Schluss auf die Natur der angezeigten Stickstoffverbindungen gewinnt.

Es haben nun jüngst A. Wanklyn, E. Chapman und M. Smith eine Reihe Versuche ausgeführt, auf Grund deren sie sicher zu sein glauben, sowohl Ammoniak für sich, als das aus dem Harnstoff und aus den Albuminsubstanzen herstammende bestimmen zu können (Journ. Chem. Soc. [2], 5, 445).

Die Vff. ermitteln zunächst mit Nessler's Reagens den Ammoniakgehalt des zu untersuchenden Wassers colorimetrisch quantitativ, dann destilliren sie 1 Liter des Wassers mit ca. 2 Grm. kohlensaurem Natron und sammeln nach einander 3mal je 100 C.C. auf, in denen ebenfalls mit Nessler's Reagens das Ammoniak bestimmt wird. Dieses stammt nach den Vff. nur aus dem Harnstoff oder aus fettigen Ammoniaksalzen, da die Albuminsubstanzen nicht, der Harnstoff dagegen vollständig durch kohlensaures Natron zerlegt wird.

Hierauf wird die Destillation weiter fortgesetzt unter Zusatz von 20 C.C. einer sehr concentrirten Kalilauge, davon sammelt man 300 C.C. Destillat. Endlich wird die Destillation beschlossen, indem man noch etwa 0,3 Grm. $K\dot{\dot{M}}n$ und wenn nöthig noch reines Wasser (100 — 200 C.C.) hinzufügt. Hiervon zieht man ebenfalls 300 C.C. Destillat über. Beide Destillate werden, wie vorher, mit Nessler's Reagens geprüft und enthalten den Ammoniakgehalt aus den Albuminsubstanzen, und zwar das mit blossem Kali erhaltene $^1/_3$, das mit übermangansaurem Kali gewonnene die anderen $^2/_3$.

Wir übergehen die Belege, welche die Vff. in mehreren Proben der analysirten Londoner Gewässer geben, weil eine Controle für die gegebenen Daten durch eine andere Analysirmethode nicht gegeben ist und die Untersuchung ein und desselben Wassers an verschiedenen Tagen ungleichen Ammoniakgehalt zeigen muss, da, wie die Vff. beobachtet haben, die stickstoffhaltigen Substanzen während des Stehens des Wassers in fortdauernder Zersetzung begriffen sind. Es war z. B. der Ammoniakgehalt in einem frischen Wasser 1,85 Mgrm. im Liter, am folgenden Tage 2,0 Mgrm.

Die von den Vff. aufgestellte Tabelle lehrt, dass sie Albuminsubstanzen sehr häufig in den Trinkwassern fanden, namentlich in den oberflächlichen Schichten, nur tiefe Brunnen waren zu Zeiten ganz frei davon.

Die vorstehend beschriebene Methode erklärt D. Campbell (The Laboratory No. 25, Septbr., 1867, p. 435) für völlig unzuverlässig auf Grund eigener Erfahrungen. Denn

1) kann man den Ammoniakgehalt des Wassers, ohne etwas davon abzudestilliren, nicht mit Nessler's Reagens bestimmen,

2) erfährt man nicht den wahren Gehalt an Ammoniaksalzen, wenn man nicht kohlensaures Alkali zufügt und man gewinnt also auf diese Weise immer zugleich einen Theil des Ammoniaks aus dem Harnstoff.

3) Es wird aber auch der Harnstoff durch kohlensaures Natron nicht vollständig zersetzt, wenn nicht die Verdünnung eine viel grössere ist, als wie sie die Vff. in ihren Versuchen angeben. Dafür bringt der Vf. Belege bei.

4) Wenn man ganz frisches Eiweiss in sehr verdünnter Lösung mit kohlensaurem Natron destillirt, so enthält das Destillat Ammoniak; wird hernach Kalilauge zugesetzt, so ist das nun übergehende Destillat frei von Ammoniak, und dieses erscheint erst wieder, wenn übermangansaures Kali zum Retorteninhalt gesetzt und weiter destillirt wird.

Der Vf. hat seine Versuche möglichst so vorsichtig und namentlich mit so schneller Destillation ausgeführt, wie Wanklyn, Chapman und Smith es vorschreiben und so viele er davon auch anstellte, alle gaben dem Verfahren der letzteren ungünstige Resultate.

XLV.

Die höheren Homologen des Chinolins.

Bei dem weiteren vergleichenden Studium der durch trockene Destillation des Cinchonins entstehenden Basen und derer des Kohlentheers ist Gr. Williams (The Laboratory, Mai, No. 7, p. 109) auf einen sehr schönen orangefärbenden Stoff gestossen. Dabei war es nöthig, die Zusammensetzung der weniger flüchtigen Theile des Destillats genauer zu untersuchen und das Resultat dieser Untersuchung theilt der Vf. zunächst mit.

In seinen früheren Mittheilungen hatte er angegeben, dass die Basen von höherem Siedepunkt bis zum Gliede $C_{16}H_{21}N$ gehen und sich auf keine andere Weise gut von einander trennen lassen, als durch fractionirte Krystallisation ihrer Platinchloriddoppelsalze. Hierbei erhielt er eine Kleinigkeit Rückstände, die nun weiter untersucht wurden.

Man destillirte bei so niedriger Temperatur als möglich und fing das Uebergehende in gewissen Temperaturabständen für sich auf, kochte jeden Theil mit Salzsäure, um Pyrrol und dgl. zu entfernen und verwandelte schliesslich alles in Platinsalze. Da diese aber unlöslich waren, konnte man sie nicht durch fractionirte Krystallisation trennen und darum wurde fractionirte Fällung angewendet.

Um die Basen von andern störenden Beimengungen zu befreien, muss ihre salzsaure Lösung zuerst mit etwas Salpetersäure erhitzt werden, wodurch erstere verharzen. Dann erhält man durch Platinchlorid reine glänzend gelbe Niederschläge, die nicht bei 100° schmelzen und kein Wasser zurückhalten.

Die bei der fractionirten Fällung zuerst sich abscheidenden Salze enthalten die Basen vom höchsten Atomgewicht.

Dispolin, $C_{11}H_{11}N$. Diese in dem zwischen 282° und 304° siedenden Theil enthaltene Base erfordert eine sehr umständliche Behandlung, wenn ihr Platinsalz rein erhalten werden soll. Es muss ihr Hydrochlorat zuvor mit Salpetersäure behandelt und nur diejenige Fällung benutzt werden, deren Platinsalz schön orangefarbig ist. Die Zusammensetzung desselben ist: $C_{11}H_{11}N.HCl.PtCl_2$. In hoher Temperatur in einer Retorte erhitzt, giebt es eine Base, die in Salzsäure aufgefangen und mit Platinchlorid gefällt ein Platinsalz von demselben Platingehalt wie das ursprüngliche giebt. [Wo bleibt die Chlorwasserstoffsäure und das Chlor des Platinchlorids? Die Red.]

Tetrahirolin, $C_{12}H_{13}N$. Diese Base steckt in dem Antheil, welcher über 304° kocht und wird auf ähnliche Art wie die vorige gereinigt. Das fünfte Präcipitat mit Platinchlorid hatte die Zusammensetzung $C_{12}H_{13}N.HCl.PtCl_2$.

Pentahirolin, $C_{13}H_{15}N$, liess sich leichter als die vorige isoliren. Ihr Platinsalz hatte die Zusammensetzung

$$C_{13}H_{15}N.HCl.PtCl_2.$$

Isolin, $C_{14}H_{17}N$. Für die Existenz dieser Base hat der Vf. nur die Zusammensetzung des siebenten Niederschlags, der 24,62 Platin enthielt, während die Rechnung 24,44 verlangte.

Ettidin, $C_{15}H_{19}N$. Die sechste Fällung aus dem Oel, welches gegen das Ende der Destillation überging, hatte den Platingehalt (23,38 p.C.), den das Chloroplatinat obiger Base fordert (23,60 p.C.). Immer aber war dem Platinsalz eine gewisse Verunreinigung anhängend, die den Gehalt der Bestandtheile oft beträchtlich von der Berechnung abweichen machte und trotz aller Mühe sich nicht ergründen liess.

Validin, $C_{16}H_{21}N$. Dieses achte Homolog des Chinolins fand sich in geringer Menge in dem allerletzten Antheil des Destillats. Es unterscheidet sich vom Cinchonin durch den Mindergehalt von C_4H_3NO, und der Vf. meint, dass in dem Destillat des Cinchonins sauerstofffreie Basen vorhanden seien, welche eben so viel Kohlenstoffäquivalente enthalten, als die Cinchona-Alkaloïde selbst.

Nach dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse sind die beiden isomeren Reihen so beschaffen:

Chinolin	C_9H_7N	Leukolin
Lepidin	$C_{10}H_9N$	Iridolin
Dispolin	$C_{11}H_{11}N$	Kryptidin
Tetrahirolin	$C_{12}H_{13}N$	
Pentahirolin	$C_{13}H_{15}N$	
Isolin	$C_{14}H_{17}N$	
Ettidin	$C_{15}H_{19}N$	
Validin	$C_{16}H_{21}N$	

XLVI.

Neue Untersuchungen über die Isomerie des Chlor-Aethyls und des gechlorten Propylens.

Von

Alphons Oppenheim.

(Erste Abhandlung.)

(Monatsber. d. Berl. Akad. Juli 1867.)

In einer früher veröffentlichten Arbeit (dies. Journ. **98**, 499) ist es mir gelungen, die Isomerie zweier Körper nachzuweisen, welche man bis dahin häufig für identisch gehalten hatte. Das gechlorte Propylen unterscheidet sich vom Chlorallyl durch sein durchaus verschiedenes Verhalten gegen Natriumäthylat. Da die Isomerie eine an Wichtigkeit immer zunehmende Rolle im System unserer Kenntnisse einnimmt, so habe ich die Frage von der Verschiedenheit dieser Chlorverbindungen weiter verfolgt und will hier die mit Sicherheit gewonnenen Resultate mittheilen.

Unter den Reactionen, welche sich für eine solche Untersuchung darbieten, habe ich solche gewählt, welche dazu dienen können, Kohlenwasserstoffe in Alkohole oder Pseudoalkohole zu verwandeln. Ich wünschte auf diese Weise zugleich die Frage zu erörtern, ob das eine oder das andere meiner Chlorüre nicht einen gechlorten Alkohol oder Pseudoalkohol zu liefern vermöge.

Zu diesem Zwecke habe ich Schwefelsäure, Jodwasserstoffsäure, Brom und Wasserstoffsuperoxyd mit ihnen in Berührung gebracht.

Die Wirkung der Schwefelsäure auf gechlortes Propylen ist durchaus neu und unerwartet.

Weit entfernt sich mit diesem Körper zu verbinden entwickelt vielmehr die Schwefelsäure in der Kälte damit Ströme von Chlorwasserstoffsäure, während die Flüssigkeit klar und farblos bleibt. Es ist nöthig das entwickelte Gas durch Wasser zu leiten, um das fortgerissene Chlorür zurückzuhalten.

Der übrig bleibende Rest C_3H_5 bleibt mit dem Schwefel-

säurerest HSO_4 verbunden, in einer Weise, die ich später aufzuklären hoffe. Es kam mir fürs Erste darauf an die Zersetzung dieser Producte mit Wasser zu studiren. Diese erfolgt leicht bei der Destillation mit der acht- oder zehnfachen Wassermenge. Das lösliche Destillat wird durch kohlensaures Kalium abgeschieden. Es siedet zwischen 56 und 58° und liefert bei der Analyse Zahlen, welche der Formel

$$C_3H_6O$$

entsprechen. Die Eigenschaften dieser Verbindung zeigen, dass dieselbe kein Allylalkohol oder Allylhydrat, dass sie vielmehr nichts anderes ist, als Aceton. Sie verbindet sich mit saurem schwefligsauren Natrium, wird durch feuchtes Silberoxyd zu Ameisensäure und Essigsäure oxydirt, und hat den Siedepunkt und Geruch des Acetons.

Die angeführten Reactionen verlaufen aber im Sinne der folgenden Gleichungen, in welche ich genöthigt bin, ein hypothetisches Glied, die noch nicht untersuchte Schwefelsäureverbindung, einzuführen.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CCl \\ | \\ CH_2 \end{array} + H_2SO_4 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C(\overset{\text{II}}{S}O_4) \\ | \\ CH_2H \end{array} + HCl$$

gechlortes Propylen.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C(\overset{\text{II}}{S}O_4) \\ | \\ CH_2H \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + H_2SO_4$$

Aceton

Auf Chloramyl, auf das Chlorhydrin des Glykols, auf Chlorbenzyl wirkt Schwefelsäure in ähnlicher Weise, indem sie Ströme von Chlorwasserstoffsäure entwickelt. Das Chlor dieser Verbindungen verhält sich aber völlig analog dem Reste HO des Alkohols, der mit einem Atom Wasserstoff der Schwefelsäure zu Wasser zusammentritt, während sich das Aethyl mit dem Schwefelsäurerest HSO_4 zu Aethylschwefelsäure verbindet.

Die Allgemeinheit dieser Reaction kann von grosser Wichtigkeit werden. Sie wird uns unter anderem voraus-

sichtlich erlauben, die Homologen des gechlorten Propylens in Ketone überzuführen und aus der Natur dieser Ketone Rückschlüsse auf die Constitution der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} zu ziehen.

Ganz anders als das gechlorte Propylen verhält sich das Chlorallyl. Dasselbe bräunt sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure, indem es zum kleinern Theil verkohlt wird, während die Hauptmenge sich mit der Säure verbindet. Bevor man Wasser zusetzte, wurde das Product im Wasserbade erwärmt und hierbei gelang es, eine kleine Menge eines Chlorürs aufzufangen, welches durch seinen Siedepunkt (93—96°), wie durch seine Zusammensetzung dem wahren Chlorpropylen $C_3H_6Cl_2$ entspricht. Ein Theil des Chlorallyls hatte sich also mit Chlorwasserstoffsäure verbunden, welche durch Zerstörung eines anderen Theils frei geworden war.

Die Hauptmenge mit der 8 bis 10fachen Wassermenge destillirt, gab ein lösliches Destillationsproduct, welches durch kohlensaures Kalium abgeschieden wird und grösstentheils zwischen 126 und 128° kocht.

Diese Verbindung ist chlorhaltig. Sie entspricht ihrer Zusammensetzung nach dem gesuchten chlorhaltigen Alkohol C_3H_7ClO.

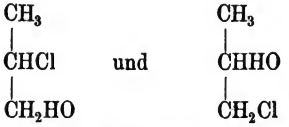
Ihr Siedepunkt und ihre übrigen Eigenschaften zeigen jedoch, dass sie das mit einem solchen Alkohol isomere Chlorhydrin des Propylglykols ist, dessen Siedepunkt nach Herrn Oser*) bei 127° liegt. Die Identität beider Körper wird besonders durch folgende Reaction erwiesen. Das aus Chlorallyl erhaltene Chlorhydrin liefert durch Destillation über Kalihydrat Propylenoxyd, C_3H_6O, welches die Eigenschaft des gewöhnlichen Propylenoxyds zeigt, also bei 35° kocht und beim Erhitzen mit Chlormagnesiumlösung Magnesia abscheidet.

Das aus Chlorallyl gewonnene Chlorhydrin hat bei 0° das spec. Gew. 1,247; Herr Oser giebt die etwas niedrigere Zahl 1,1302 an.

---

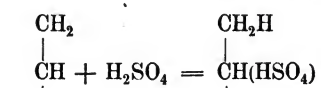
*) Bulletin de la Soc. chimique 1858—1860, p. 223.

Leider ist es nicht möglich aus dieser Darstellungsweise einen Schluss auf die rationelle Formel des Chlorallyls zu ziehen. Unter den beiden möglichen Formeln des Propylenchlorhydrins:



entscheidet sie jedoch für die letztere. Denn welches auch die Constitution des Chlorallyls sein möge, sein Chlor hängt nothwendigerweise an einem Kohlenstoffatome des Endes und nicht der Mitte.

Uebrigens ist noch zu bemerken, dass sich in ähnlicher Weise wie das Chlorallyl, manche Monochlorüre verhalten, in welchen die Kohlenstoffatome mit mehr als einer Valenz an einander gebunden sind. So bildet das einfach gechlorte Benzol, ohne dass Salzsäure fortgeht, eine gechlorte Säure (vermuthlich chlor-phenyl-schweflige Säure). Auch Chlormethyl $C_{10}H_{19}Cl$ erwärmt sich mit Schwefelsäure ohne dass Salzsäure entweicht. Hiernach ist es nicht unwahrscheinlich, dass auch im Chlorallyl zwei Kohlenstoffatome mit je zwei Valenzen gebunden sind, wie es mit der von Herrn Frankland wahrscheinlich gemachten Formel übereinstimmt und es lassen sich dann die angeführten Reactionen folgendermassen darstellen:



(Chlorallyl)

(Propylenchlorhydrin)

Die so entstehende Schwefelsäureverbindung bleibt der Untersuchung vorbehalten.

Ich hebe noch hervor, dass, während Chlorallyl sich mit Chlorwasserstoffsäure, wie wir gesehen haben, zu Chlorpropylen verbindet, das gebromte Aethylen mit Bromwasserstoffsäure nicht Bromäthylen, sondern Bromäthyliden (gebromtes Bromäthyl) liefert. Diese noch ungedruckte Beobachtung Herrn Reboels, welche ich seiner brieflichen Mittheilung verdanke, giebt den folgenden Resultaten ein weiteres Interesse.

XLVII.

Die Hydrüre des Benzosalicyls, Disalicyls, Methyl- und Aethylsalicyls.

Die Eigenthümlichkeit des Salicylhydrürs, sich mit Basen zu verbinden in ganz besonderer Weise, wesswegen über seine wahre Constitution zur Zeit noch abweichende Ansichten herrschen, hat W. Perkin zu neuen Versuchen veranlasst, durch welche er Belege für seine Muthmassungen suchte, ob nicht das Salicylhydrür als mit den Eigenschaften eines Aldehyds und eines Kohlenwasserstoffhydrats (Alkohols) begabt zu betrachten sei (The Laboratory, April, No. 4, p. 51).

Die bekannten Verbindungen, in denen 1 At. H des Salicylhydrürs durch Säureradicale ersetzt ist, scheinen jener Anschauung nicht ungünstig und der Vf. betrachtet daher Gerhardt's salicylsaures Benzoyl als eine Verbindung, in welcher der alkoholische Wasserstoff des Salicylhydrürs durch

Benzoyl vertreten ist $\left.\begin{matrix} \overline{C}\overline{O}H \\ \overline{C}_6H_4 \\ \overline{C}_7H_5O \end{matrix}\right\}O$. In der That besitzt diese Verbindung, welche der Vf. aus Natriumsalicylür und Chlorbenzoyl darstellte, die Eigenschaften eines Aldehyds, insofern sie sich mit den Bisulfiten der Alkalien verbindet. Erhitzt man sie mit weingeistiger Kalilauge, so liefert sie benzoësaures Kali und Salicylhydrür.

Das mit der obigen Verbindung isomere Parasalicyl oder Benzoylsalicylit Ettling's und Cahours' besitzt ganz andere

Eigenschaften. Während das obige ein dickflüssiges Oel ist, welches jenseits 360° siedet und durch alkoholische Kalilauge zersetzt wird, ist dieses fest und gegen letzteres Reagens indifferent.

Eine andere mit der erstgenannten ebenfalls isomere Verbindung gewann der Vf., als er Salicylhydrür mit Chloracetyl mischte und die dabei entstehenden Krystalle aus Weingeist umkrystallisirte. Es ist klar, dass hierbei keine Benzoylverbindung resultiren kann, vielmehr ist der Process so zu betrachten: $2(C_7H_6O_2) + C_2H_3OCl = C_{14}H_{10}O_3 + HCl + C_2H_4O_2$. Die Verbindung $C_{14}H_{10}O_3$ ist aber das *Disalicylhydrür* $\left.\begin{matrix} COH \\ C_6H_4 \\ C_6H_4 \\ COH \end{matrix}\right\}O$. Es ist erklärlich, wie bei der Anwendung von Chlorbenzoyl statt Chloracetyl dieselbe Verbindung entstehen kann, wie sie auch in der That Cahours erhielt und doch von ihr als einem Benzoylderivat keine Rede zu sein braucht. Es ist daher Gerhardt's Name für sie zu verwerfen und eben so seine Gleichung für ihre Entstehung.

Das Disalicyl ist unlöslich in Wasser und verbindet sich nicht mit Alkalibisulfiten.

Es giebt nun drei isomere Verbindungen von der Formel $C_{14}H_{10}O_3$, nämlich

das Benzoësäureanhydrid, $\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\}O$,

das Benzosalicylhydrür, $H.C_7H_4(C_7H_5O)O_2$ und

das Disalicylhydrür, $\left.\begin{matrix} H.C_7H_4O \\ H.C_7H_4O \end{matrix}\right\}O$.

Indem der Vf. von dem oben erwähnten theoretischen Gesichtspunkt aus seine Versuche weiter ausdehnte, gelangte er zu einigen neuen Verbindungen, die nachstehend beschrieben werden sollen (Journ. Chem. Soc. [2] 5, p. 418, August 1867).

Methylsalicylhydrat, $C_8H_8O_2 = H.C_7H_4(CH_3)O_2$, wird bereitet durch Erhitzen von Natriumsalicylit mit Jodmethyl und Weingeist in zugeschmolzenen Röhren bis 140° C. Nachdem der Inhalt der Röhren eine ganz klare und blassbraune Flüs-

sigkeit geworden, wird zu letzterer Wasser gefügt, worauf sich ein Oel abscheidet. Dieses wäscht man mit Kalilauge und destillirt es. Bei 238° geht reines Methylsalicylhydrür über. Es ist nahezu farblos, schwerer als Wasser und darin unlöslich und von schwachem Geruch. Mit Natrium entwickelt es Wasserstoff, mit Alkalibisulfiten verbindet es sich gleich den Aldehyden.

Die Verbindung mit Kalibisulfit krystallisirt aus verdünntem Weingeist in glänzenden Prismen, ist sehr leicht in kaltem Wasser und heissem Alkohol löslich, weniger in kaltem Weingeist.

Die Verbindung mit Natronbisulfit bildet nur eine verwirrt krystallinische Masse, sehr löslich in Wasser.

Die entsprechende Ammoniakverbindung scheidet sich aus syrupsdicker Lösung in langen glänzenden Prismen aus, leicht löslich in Wasser und kaltem Alkohol.

Gebromtes Methylsalicylhydrür, $H.C_8H_6BrO_2$, durch directe Vereinigung dargestellt, krystallisirt aus heissem Alkohol in flachen schiefen Prismen, die bei 113—114,5° schmelzen, sich nicht in Wasser und wenig in kaltem Alkohol lösen.

Ammoniak und Methylsalicylhydrür geben eine klebrige Masse, welche ein Amid zu sein scheint und bei 160—170° in eine Base übergeht.

Mit Salpetersäure entstehen aus dem Methylsalicylhydrür nitrirte Producte, welche der Verfasser nicht näher untersucht hat.

Aethylsalicylhydrür, $H.C_7H_4(C_2H_5)O_2$, entsteht auf analoge Art wie die erste Verbindung. Es ist fast farblos, ölartig, stark lichtbrechend, schwerer als Wasser, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether und Alkohol, von 247 bis 249° C. Siedepunkt und besitzt die Eigenschaften eines Aldehyds, verbindet sich nicht mit Alkalien, aber mit deren Bisulfiten.

Die Verbindung mit zweifach schwefligsaurem Natron, $C_9H_{10}O_2HNaSO_3$, krystallisirt aus warmem Alkohol in seideglänzenden Nadeln, und Wasser im Exsiccator in langen glänzenden Prismen, die an der Luft matt werden und Wasser verlieren, bei 100° und durch Säure und Alkalien sich zersetzen.

Die entsprechende Ammoniakverbindung ist ebenfalls krystallinisch, weniger in Wasser und schwer in Alkohol löslich.

Gebromtes Aethylsalicylhydrür, $H.C_7H_3Br(C_2H_5)O_2$, scheidet sich aus kochendem Weingeist in matten schiefen Prismen aus, die bei 67—68° C. schmelzen, wenig in kaltem Alkohol sich lösen und mit Natronbisulfit eine krystallinische Verbindung geben.

Aethylsalicylhydrüramid, $C_{27}H_{30}N_2O_3$, krystallisirt aus der Lösung des Hydrürs in weingeistigem Ammoniak allmählich heraus. Es löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Weingeist, wird aber dabei ein wenig zersetzt. Im Wasserbade schmilzt es und erstarrt harzig. In Salzsäure ist es löslich, in Kalilauge nicht. Seine Entstehung ist

$$3C_9H_{10}O_2 + 2.NH_3 = C_{27}H_{30}N_2O_3 + 3.H_2O.$$

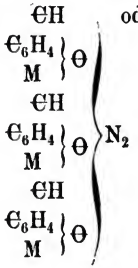
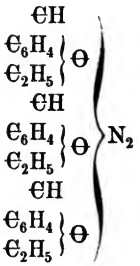
Beim Erhitzen bis 165° C. verwandelt sich das Amid in eine Base, die in salzsaurem Wasser sich löst, daraus gummiartig niederfällt und durch Kalizusatz in klebrigen Massen sich ausscheidet. Der Vf. nennt diese Base *Aethylsalidin* und ertheilt ihr die Formel $C_{27}H_{30}N_2O_3$, weil ihr aus Weingeist krystallisirtes Platindoppelsalz den der obigen Formel entsprechenden Platingehalt besitzt.

Aethylnitrosalicylsäure, $C_9H_9NO_5$, entsteht, wenn das Hydrür mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. gemischt und das dabei gebildete dunkelgelbe Oel (wahrscheinlich Aethylnitrosalicylhydrür) weiterhin mit concentrirter Salpetersäure digerirt und schliesslich in Wasser gegossen wird. Dabei scheidet sich die neue Säure krystallinisch aus, und durch Lösen in Soda, Filtriren, Versetzen der Lösung mit Salzsäure und Umkrystallisiren des Abgeschiedenen in Weingeist erhält man sie rein. Sie bildet blassgelbe platte Prismen aus Alkohol abgeschieden, kleine glänzende aus Wasser. Schmelzpunkt 163° C. Schmeckt bitter und sauer. Ihr Silbersalz ist ein blassgelber Niederschlag.

Jodallyl und Jodamyl liefern mit Natriumsalicylür ebenfalls neue Producte, welche wahrscheinlich die betreffenden Substitutionsproducte sind.

Die vorstehenden Mittheilungen zeigen, dass der durch

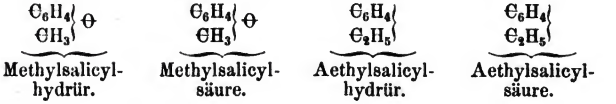
Alkokolradicale ersetzte Wasserstoff des Salicylhydrürs letzterem nicht die Eigenschaft eines Aldehyds raubte. Während die andern aromatischen Aldehyde durch Ammoniak in Hydramide umgewandelt werden, in denen kein vertretbarer Wasserstoff mehr vorhanden ist, geschieht dies beim Hydrosalicylamid nicht, sondern in diesem ist noch 1 H ersetzbar vorhanden und kann entweder durch

Metalle  oder durch Alkoholradicale 

ersetzt werden.

Indem also durch Uebergang in das Amid der Aldehydcharakter des Salicylhydrürs zerstört ist, bleibt sein alkoholischer Charakter in dem Amid noch aufrecht erhalten.

Methyl- und Aethylsalicylhydrür sind demnach die der Methyl- und Aethylsalicylsäure entsprechenden Aldehyde.



Methylsalicylhydrür. Methylsalicylsäure. Aethylsalicylhydrür. Aethylsalicylsäure.

XLVIII.

Isomerien der aromatischen Säuren.

Zur Erklärung der Isomerien im engeren Sinne existiren bekanntlich mancherlei Theorien, unter denen die Kekulé's ohne Zweifel die sinnreichste ist und die bis jetzt vorliegenden Fälle genügend interpretirt. Aber neuerlich haben Hübner, Ohly und Philipp zwei Beispiele kennen gelernt, für welche auch diese Anschauungsweise keine Aufklärung

giebt. Es sind diess die beiden Nitrobrombenzoësäuren (Ann. d. Chem. u. Pharm. **143**, 230).

Man gewinnt dieselben auf folgende Weise: ganz reine Benzoësäure wird zuerst in Brombenzoësäure verwandelt, indem man mit der nöthigen Menge Brom und viel Wasser bis 130—160° erhitzt*). Die gereinigte Brombenzoësäure, deren Krystallnadeln bei 152—153° schmelzen und wenig in Wasser sich lösen, wird ganz trocken mit wenig rauchender Salpetersäure übergossen und nach beendeter erster heftiger Einwirkung schwach erwärmt. Giesst man hierauf die Masse in kaltes Wasser, so scheidet sich ein Antheil, die *α* Bromnitrobenzoësäure, sofort aus und aus der verdampften Lösung krystallisirt die andere Bromnitrobenzoësäure.

Die *α Bromnitrobenzoësäure,* welche in Wasser sehr schwer löslich ist, erhält man aus Aether in schönen grossen bestimmbaren monoklinischen Pyramiden krystallisirt, die bei 246 bis 248° schmelzen und aus $C_7H_4BrNO_4 = C_7H_4Br(NO_2)O_2$ bestehen.

Das *Silbersalz,* $C_7H_3BrNO_2AgO_2$, bildet kleine in Wasser leicht lösliche Nadeln, die sich bei 110° zersetzen.

Das *Barytsalz,* $C_7H_3Br(NO_2)BaO_2 + 2H_2O$, seideglänzende Blättchen, die leicht aus einer starken Lösung krystallisiren.

Das *Bleisalz* kleine Nadelgruppen, in heissem Wasser löslich, das *Kalksalz* glänzende, in kaltem Wasser lösliche Blättchen.

Das *Magnesiasalz,* $C_7H_3Br(NO_2)MgO_2 + 3H_2O$, lange glänzende Nadeln, leicht löslich in kaltem Wasser.

Das *Natronsalz* bald Warzen, bald rhombische Tafeln, sehr leicht in kaltem Wasser löslich.

Der Aethyläther, $C_7H_3Br(NO_2)(C_2H_5)O_2$, krystallisirt aus Aether in langen bestimmbaren monoklinischen Prismen, die bei 80° schmelzen, in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser sich nicht lösen.

Die *Bromnitrobenzoësäure,* welche in Wasser leicht löslich ist, bildet monoklinische bestimmbare Prismen, die bei

*) Hierbei bildet sich als Nebenproduct Bromanil.

140—141° schmelzen. Ihre Salze wurden meistens durch Lösen der kohlensauren Salze in der Säure bereitet.

Das *Kalisalz*, $C_7H_3Br(NO_2)KO_2 + 2H_2O$, bildet durchsichtige glänzende Nadeln, in heissem Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.

Das *Natronsalz*, $2(C_7H_3Br(NO_2)NaO_2) + 5H_2O$, bildet leicht übersättigte Lösungen, aus denen es in langen gelblichen Prismen anschiesst, aus Alkohol oder verdünnteren wässerigen Lösungen krystallisirt es in grossen Tafeln.

Das *Kalksalz*, $C_7H_3Br(NO_2)CaO_2 + H_2O$, scheidet sich aus concentrirten Lösungen in kleinen Warzen aus. Die Mutterlauge davon liefert wasserfreies Salz, in asbestartigen Nadeln.

Das *Barytsalz*, $C_7H_3Br(NO_2)BaO_2$, lange weisse Nadeln.

Das *Magnesiasalz*, $C_7H_3Br(NO_2)MgO_2 + 2H_2O$. Gelbliche langgestreckte rhombische Tafeln, glänzend und durchsichtig.

Das *Bleisalz*, $C_7H_3(NO_2)BrPbO_2$, undeutliche Krystalle, die bei 180° nichts an Gewicht verlieren.

Das *Kupfersalz*, $C_7H_3Br(NO_2)CuO_2$. Kleine grünliche, wasserfreie Krystalle.

Das *Silbersalz*, $C_7H_3Br(NO_2)AgO_2$, scheidet sich bei Wechselzersetzung des Kalisalzes und Silbernitrats in seideglänzenden Nadeln aus, die in kochendem Wasser beständig sind und am Licht nur feucht sich schwärzen.

Das *Ammoniaksalz* bildet gelbliche Blätter, das *Eisensalz* braune durchsichtige Tafeln.

Der *Aethyläther*, $C_7H_3Br(NO_2)(C_2H_5)O_2$. Grosse durchsichtige monoklinische Prismen, die bei 55° schmelzen und sich leicht in Aether lösen.

So leicht es ist, aus Brombenzoësäure die genannten Nitrosäuren zu bereiten, so wenig gelang es aus Nitrobenzoësäure durch Behandlung mit Brom dieselben zu gewinnen.

Die Verschiedenheit der beiden Bromnitrobenzoësäuren, welche sich in ihrem Verhalten gegen Wasser, in ihrem Schmelzpunkt und in den Eigenschaften mehrer ihrer Verbindungen, besonders der Aethyläther kund giebt, überträgt sich auch in die aus beiden dargestellten Amidsäuren.

α Bromamidobenzoësäure entsteht, wenn die Nitrosäure in

verdünntem Weingeist gelöst und mit Zink und Schwefelsäure behandelt wird. Man verdampft die vom Zinkvitriol abgegossene Lösung zur Trockne, zieht die Amidsäure mit Alkohol aus, bindet sie an Baryt und zersetzt das oft umkrystallisirte Barytsalz durch Salzsäure.

Die Bromamidobenzoësäure bildet feine Nadeln, die bei 160—162° schmelzen.

Das *Barytsalz*, $(C_7H_3Br(NH_2)BaO_2)_2 + H_2O$, schöne warzenförmig vereinte leicht lösliche Nadeln.

Das *Silbersalz*, durch doppelte Zersetzung bereitet, bildet seideglänzende lange in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Das *Bleisalz* ebenfalls leicht lösliche Nadeln.

Die *Bromamidobenzoësäure*, wie die vorige dargestellt, scheidet sich in Nadeln ab, die bei 196° schmelzen und dabei sich zersetzen.

Das *Barytsalz*, $C_7H_3Br(NH_2)BaO_2 + 2H_2O$. Kleine leicht lösliche Nadeln, die sich bei 148° zersetzen.

Das *Silbersalz* ist ein käsiger unlöslicher Niederschlag. Ebenso das *Bleisalz* käsig und schwer löslich.

Bei der Bildung der Bromamidobenzoësäure entsteht nebenher stets noch *Bromazobenzoësäure*, $(C_{14}H_8Br_2N_2O_4)_2 + H_2O$, als eine gelbliche schleimige in Wasser unlösliche Masse.

Behandelt man α Bromnitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure und versetzt die Lösung mit schwefelsaurem Silber, so krystallisirt aus Weingeist fast reine schwefelsaure Amidobenzoësäure.

Wird dagegen die Bromnitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure behandelt und mit Schwefelsäure eingedampft, so krystallisirt reine Chloramidobenzoësäure in gelblichen Nadeln von 201—202° Schmelzpunkt.

Um nun die etwaige Identität der beiden Bromnitrobenzoësäuren mit anderen Isomeren festzustellen, haben die Vff. die Bromdracylsäure, $C_7H_5BrO_2$, dargestellt und diese nitrirt und zwar verfuhren sie in ungleicher Art, um den Einfluss der verschiedenen Methoden zu erforschen.

Es wurde einerseits reines Bromtoluol mit Chromsäure

oxydirt und die in kaltem Wasser fast unlösliche Bromdracylsäure (Schmelzpunkt 251°), deren Baryt- und Silbersalz man analysirte, mit rauchender Salpetersäure behandelt. Die durch Wasser abgeschiedene *Bromnitrodracylsäure*, $C_7H_4Br(NO_2)O_2$, bildet eine weisse körnig krystallinische Masse, schwer in kaltem, leichter in heissem, gut in Alkohol löslich, bei 199° schmelzend und in feinen Nadeln sublimirbar.

Das *Barytsalz*, $C_7H_3Br(NO_2)BaO_2 + 2.H_2O$, besteht aus schwer löslichen Nadeln, das *Silber*salz, $C_7H_3Br(NO_2)AgO_2$, aus einem gallertartigen Niederschlag mikroskopischer Nadeln, das *Magnesiasalz*, $C_7H_3Br(NO_2)MgO_2 + 3.H_2O$, aus kleinen kugelig vereinten Nadeln, sehr leicht in Wasser löslich. Der *Aether*, $C_9H_8BrNO_4$, hatte 74° Schmelzpunkt und bildet bestimmbare monoklinische Prismen.

Andererseits wurde zuerst reines Bromtoluol nitrirt und dann das Bromnitrotoluol (265° Siedepunkt) in bekannter Art oxydirt. Die auf diese Art gewonnene Bromnitrodracylsäure bildete kleine weisse schwerlösliche Nadeln von 195° Schmelzpunkt, die in allen Stücken wesentlich mit der vorigen übereinstimmte. Denn ihr Baryt- und Magnesiasalz hatten denselben Wassergehalt und dieselbe Gestalt und der Aether schmolz bei 70°, also nur geringe Abweichungen.

Aus der krystallographischen Untersuchung ergab sich, dass die drei erwähnten Bromnitrosäuren und die Aether der beiden ersten sämmtlich monoklinische Flächen haben mit mehr oder weniger variirenden Flächen und die Vff. schliessen daraus, dass die verschiedene Stellung der Atome innerhalb einer Verbindung keinen wesentlichen Einfluss auf die Krystallform zu haben scheine.

XLIX.

Synthese der Anissäure = Methylparoxybenzoësäure.

Aethylparoxybenzoësäure.

Die schon von Kolbe geäusserte Vermuthung, dass die Anissäure, welche mit der Salicylsäure, Oxybenzoësäure und Paroxybenzoësäure homolog ist, doch eine von diesen Säuren verschiedene, vielmehr ätherartige Constitution besitze, hat sich durch die jüngsten Versuche Ladenburg's (Ann. d. Chem. u. Pharm. **141**, 241) bestätigt. Schon Saytzeff's Beobachtung, dass durch Jodwasserstoff die Anissäure in Jodmethyl und Paroxybenzoësäure zerfällt, sprach dafür, der Vf. hat nun aus der letzteren die Anissäure in folgender Weise dargestellt.

Es wurde zunächst Anissäure durch Jodwasserstoff in Paroxybenzoësäure verwandelt, hierauf das Kalisalz derselben, $C_7H_5KO_3$, dargestellt und dieses mit 1 Aeq. Kalihydrat und 2 Aeq. Jodmethyl in zugeschmolzenem Rohr bis 120° erhitzt. Das Product der Einwirkung scheidet bei Zusatz von Wasser ein in Aether leicht lösliches Oel ab, welches daraus in Krystallen anschiesst. Diese Substanz hat die Zusammensetzung des Bimethylparoxybenzoats und entsteht aus dem zweibasig paroxybenzoësaurem Kali so:

$$C_7H_4K_2O_3 + 2CH_3J = 2KJ + C_7H_4(CH_3)_2O_6.$$

Man kann diese Verbindung auch als methylparoxybenzoësaures Methyl betrachten, denn bei ihrer Zersetzung durch Kalihydrat entlässt sie nur ein Atom Methyl, das andere bleibt in der neu entstehenden Säure zurück und diese hat alle Eigenschaften der Anissäure. Sie krystallisirt in Nadeln von 175° Schmelzpunkt, sublimirt, hat die Zusammensetzung $C_8H_8O_3$ und giebt ein käsiges aus Wasser in Nadeln krystallisirendes Silbersalz.

Nach dieser Synthese stellt sich also die Anissäure als Methylparoxybenzoësäure dar und man wird daher künftig aus Toluol oder, da dieses = Methylbenzol ist, auch aus Benzol Anissäure darstellen können.

Wendet man in obigem Versuch statt Jodmethyl Jodäthyl

an, so gewinnt man eine der Anissäure homologe Säure, die *Aethylparoxybenzoësäure*, welche in Wasser schwerer löslich ist, in Nadeln krystallisirt, bei 195° C. schmilzt und sublimirt.

In Bezug auf die Molekularconstitution der Paroxybenzoësäure ist der Vf. der Ansicht, dass sie aus $\mathrm{C_6H_4}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CO_2H}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right.$, wird das H des OH durch $\mathrm{CH_3}$ ersetzt, so entsteht Anissäure und indem das H der Gruppe $\mathrm{CO_2H}$ auch durch Methyl ersetzt wird, bildet sich der Methyläther der Anissäure. Dieses letztere Methylatom wird bei der Zerstörung des Aethers durch Kali wieder ausgetrieben und es bindet sich dann die Säure $\mathrm{C_6H_4}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CO_2H}\\ \mathrm{OCH_3}\end{matrix}\right.$ an Kali.

Die Verbindungen der vorhin erwähnten Aethylparoxybenzoësäure hat Ladenburg in Gemeinschaft mit Fitz (Ann. d. Chem. u. Pharm. **141**, p. 247) genauer untersucht. Sie bereiteten die Säure durch Zersetzung der Anissäure mit Jodwasserstoff und reinigten sie nach Saytzeff.

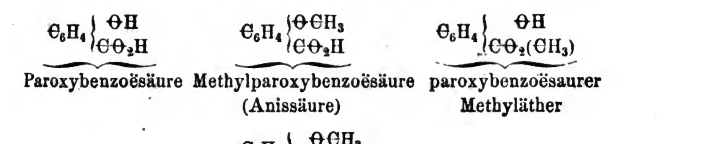
Das *Natronsalz*, $\mathrm{C_6H_4}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OC_2H_5}\\ \mathrm{CO_2Na}\end{matrix}\right.$, ist ziemlich löslich und scheidet sich in gut ausgebildeten Tafeln aus, ähnlich dem anissauren Natron. An der Luft verwittern sie schnell.

Das *Kalksalz* ist ein weisser krystallinischer Niederschlag, der bei 150° sein Wasser verliert, wenig in kaltem, besser in heissem Wasser sich löst. Es besteht aus $\mathrm{C_9H_9CaO_3}$.

Das *Barytsalz*, $\mathrm{C_9H_9BaO_3}$, ähnelt dem vorigen, das *Bleisalz* scheidet sich in heissem Wasser in glänzenden Blättchen aus.

Das *Silber*salz, $\mathrm{C_9H_9AgO_3}$, fast unlöslich in kochendem Wasser, bildet lange Nadeln.

Auch die Aether der Paroxybenzoësäure haben die Vff. untersucht. Da diese Säure 2 At. vertretbaren Wasserstoffs enthält, so giebt es zwei Reihen Aetherarten und da ausserdem (s. oben) ein Unterschied obwaltet, je nachdem der H der Gruppe OH oder $\mathrm{CO_2H}$ ersetzt ist, so hat man dreierlei Arten, von denen die eine Art eine einbasige Säure ist.



Paroxybenzoësäure Methylparoxybenzoësäure (Anissäure) paroxybenzoësaurer Methyläther

paroxybenzoësaurer Dimethyläther (Anisäther).

Die nur 1 Alkoholradical enthaltenden Aether erhält man durch Zersetzung der einbasigen Alkalisalze der Säure mit 1 Aeq. Alkoholradicaljodür, die anderen durch Zersetzung der zweibasigen Salze mit 2 Aeq. Jodür.

Der *paroxybenzoësaure Methyläther* ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem nur wenig löslich und scheidet sich als Oel aus, welches bald krystallisirt. Aus Aether schiesst er in grossen Tafeln an, Schmelzpunkt 17°, Siedepunkt 283°. Er ist isomer mit der Anissäure, Benzolameisensäure, Phenoxacetsäure und Kressotinsäure.

Der *Aethyläther* ist fest und destillirt bei etwa 300°.

Der *Dimethyläther* schmilzt bei 45° und siedet bei 255°. Er ist identisch mit Cahour's anissaurem Methyläther. Durch Behandlung mit Kalilauge geht er nur in weinsaures Kali über, dagegen verliert er durch Jodwasserstoff beide Atome Methyl und wird zu Paroxybenzoësäure.

Der *Diäthyläther* ist ein farbloses Oel von angenehmem Geruch, schwerer als Wasser und darin unlöslich, leicht in Alkohol und Aether löslich, bei etwa 275° flüchtig. Durch Kalilauge geht er in Aethylperoxybenzoësäure über.

L.

Ueber Naphtocyaminsäure.

Diese neue Säure erhielt Dr. A. Mühlhäuser durch Behandlung des Binitronaphtalins mit Cyankalium (Ann. d. Chem. u. Pharm. **141**, 214). Bei ihrer Darstellung sind genau die Gewichtsverhältnisse der Materialien einzuhalten, widrigenfalls man des Erfolgs nicht sicher ist.

Es werden 3 Grm. fein gepulvertes Binitronaphtalin mit 38 Grm. Weingeist (wie stark?) übergossen, eine Lösung von 6 Grm. Liebig'sches Cyankalium in 57 Grm. Wasser hinzugefügt und die dunkelrothe Lösung unter öfterem Umschütteln zum Sieden erhitzt. Sobald sie blaugrün geworden, entfernt man den Kolben vom Feuer, lässt absetzen und giesst die heisse Flüssigkeit in ein Becherglas, auf dessen Boden nach einem Tage sich das Kalisalz der neuen Säure als kupferglänzende Masse niederschlägt. Dieses wird zuerst mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis letzteres blau abläuft, hierauf in heissem Wasser gelöst, filtrirt und durch concentrirte Pottaschenlösung wieder ausgefällt und nach Wiederholung der letzten Operation der hierbei gewonnene dunkelblaue Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Das trotz dieser Reinigungen noch anhaftende Binitronaphtalin und eine braune theerartige Substanz müssen durch wiederholtes Auskochen mit Aether entfernt werden.

Das *naphtocyaminsaure Kali* ist eine dunkelblaue stark kupferglänzende Masse, unlöslich in Aether, ein wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol mit prächtig blauer Farbe. Trocken erhitzt verpufft es und verbreitet einen aromatischen Geruch unter Hinterlassung von viel Kohle. Mit concentrirter Kalilauge und Schwefelsäure wird es braunroth. Die Zusammensetzung ist $C_{28}H_{19}KN_8O_{10}$.

Das *Ammoniak*salz scheidet sich bei Behandlung des Kalisalzes mit Salmiak als krystallinisches in heissem Wasser und Alkohol lösliches Pulver aus.

Das *Baryt*salz durch Wechselzersetzung des ersten mit Chlorbaryum gewonnen, fällt als dunkelblauer Niederschlag heraus. Es löst sich am besten in heissem Weingeist, auch wenn derselbe stark gewässert ist. Sonst gleicht es dem Kalisalz. Zusammensetzung $C_{28}H_{16}BaN_8O_9$.

Das *Kalk*salz scheidet sich nicht aus, ist also zu löslich.

Das *Blei*salz fällt sehr flockig, ist unlöslich in kochendem Wasser, aber löslich in heissem Alkohol.

Das *Silber*salz fällt unlöslich nieder und bildet getrocknet eine spröde bronzeartige Masse, die lebhaft verpufft. In Alkohol fast unlöslich. Zusammensetzung $C_{28}H_{16}Ag_2N_8O_9$.

Die *Naphtocyaminsäure* fällt bei Zusatz von verdünnter Salzsäure zum Kalisalz als dunkelbrauner Niederschlag, der getrocknet schwarz ist, unlöslich in Aether, sehr wenig in Wasser, leichter in Alkohol löslich mit hellbräunlich gelber Farbe, in Amylalkohol löst sie sich am leichtesten mit dunkelrothbrauner Farbe. Die geringste Menge Base färbt die Lösung grün oder blau.

Die Zusammensetzung der Säure, $C_{28}H_{18}N_8O_9$, verglichen mit der oben angeführter Salze lehrt, dass die Säure zweibasig ist, dass das Kalisalz noch 1 Mol. Wasser enthält, dass aber Baryt- und Silbersalz wasserfrei sind*).

Die Entstehung der Naphtocyaminsäure veranschaulicht sich einfach so:

$$2(C_{10}H_6(NO_2)_2) + 12.HCN + 9.H_2O = C_{28}H_{18}N_8O_9 + 4CO_2 + 8NH_3.$$

Sowohl das Kalisalz wie die freie Säure sind äusserst werthvolle Reagentien gegen Basen und Säuren und stehen Schönbein's Cyanin an Empfindlichkeit nicht nach. Die geringste Menge einer Base (wenn z. B. Wasser mit Magnesia oder Bleioxyd geschüttelt ist) färbt die hellgelbe Lösung sofort blau.

LI.

Ueber einige Nitrile.

Im Anschluss an seine früheren Untersuchungen (dies. Journ. **97**, 100) theilt C. Engler Weiteres über die Einwirkung des Broms auf einige Nitrile mit (Ann. d. Chem. u. Pharm. **142**, 65).

Bromwasserstoff-Brompropionitril. Wenn 10 Th. Propionitril (nach Otto dargestellt) mit 1 Th. Brom in zugeschmolzener Röhre im Wasserbad erhitzt werden, bis das Brom verschwunden ist, und dann noch so viel Brom zugesetzt wird,

*) Nach den Formeln des Vfs. und den im Original angegebenen Atomgewichten müssen das Kali- und Barytsalz saure Salze sein. Damit stimmt aber die Zusammensetzung des Barytsalzes mit H_{16} nicht überein, dieser Formel fehlt ein Atom Wasserstoff. D. Red.

bis gleiche Moleküle der Substanzen beisammen sind, so bildet sich eine feste Masse, die aus $N\text{C}_3H_4Br.HBr$ besteht.

Sie ist sehr zerfliesslich und zersetzt sich dabei, schmilzt bei 64° und sublimirt bei 72° (aber nicht ganz ohne Zersetzung) zu sternförmig gruppirten Krystallen, die meist einen Stich ins Gelbliche haben.

Die Wirkung des Broms auf Propionitril ist also anders als die des Chlors, indem durch letzteres 2 At., durch ersteres nur 1 At. Wasserstoff substituirt werden.

Butyronitril liefert mit Brom eine ganz ähnliche Verbindung.

Zersetzungsproducte durch Wasser. In seiner früheren Abhandlung hat der Vf. als Zersetzung des gebromten Acetonitrils die Bildung einer Substanz angeführt, welcher er die Formel $\text{C}_6H_7N_2Br_3O_2$ ertheilte. Nachträglich hat er sich davon überzeugt, dass in Folge beigemengten Bromammoniums diese Formel falsch war und dass jene Verbindung nichts anderes war als *Dimonobromacetamid,* $\text{C}_4H_5Br_2O_2 = \left.\begin{matrix}\text{C}_2H_2BrO\\ \text{C}_2H_2BrO\\ H\end{matrix}\right\}N.$

Die langen Krystallnadeln desselben schmelzen bei 98° und zersetzen sich bei 130°.

Ganz analog zersetzt sich das Bromwasserstoff-Brompropionitril mit Wasser. Aus dem siedenden Wasser scheiden sich nadelförmige Krystalle $(\text{C}_3H_4BrO_2)_2HN$ aus, welche *Dimonobrompropionamid* sind. Sie schmelzen bei 148°, zersetzen sich bei 152°, lösen sich leicht in Alkohol und Aether, fast nicht in kaltem, aber ziemlich leicht in heissem Wasser. Bei lange fortgesetztem Sieden zersetzt es sich weiter, wie auch Bromacetamid. — Durch Kalilauge wird es in das Salz einer neuen Säure verwandelt, welche bis jetzt als dicker Syrup erhalten wurde und weiterer Untersuchung bedarf. Das Silbersalz derselben ist ziemlich leicht in Wasser löslich, krystallisirt nadelförmig, ist lichtempfindlich und besteht aus $\text{C}_5H_9AgO_3$. Andere Salze konnten so wenig wie das Kalisalz krystallisirt erhalten werden.

Dimonobrombutyramid, auf ähnliche Art wie die vorigen bereitet, ist seinen Homologen auch äusserlich ähnlich.

Aus den obigen Angaben geht hervor, dass der Vff. seine frühere Ansicht, wonach er die gebromten Nitrile als Bibromide ansah, aufgegeben hat. Dazu bewogen ihn die Thatsachen, dass die beiden Bromatome ungleich fest gebunden sind, indem durch Silbernitrat nur das eine ausgefällt wird, und die Art und Weise der Zersetzung durch Wasser.

Die Entstehung der gebromten Amide durch Wasser erklärt sich aus der losen Verbindung des Bromwasserstoffs mit dem gebromten Nitril und der Neigung des Bromwasserstoffs zur Bildung von Bromammonium, und zwar so:

$$\text{C}_2\text{H}_2\text{BrN}.\text{HBr} = \text{C}_2\text{H}_2\text{BrN} + \text{HBr} \text{ und}$$

$$2(\text{C}_2\text{H}_2\text{BrN}) + \text{HBr} + 2.\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{Br} \text{ und } \left.\begin{matrix}\text{C}_2\text{H}_2\text{BrO}\\ \text{C}_2\text{H}_2\text{BrO}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{N}$$

oder entsprechend der Beobachtung Strecker's beim Acetamid in folgender Weise:

$$\text{C}_2\text{H}_2\text{BrN}.\text{HBr} + \text{H}_2\text{O} = \text{N}\left\{\begin{matrix}\text{C}_2\text{H}_2\text{BrO}\\ \text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right. + \text{HBr}$$

$$\text{und } 2\left(\text{N}\left\{\begin{matrix}\text{C}_2\text{H}_2\text{BrO}\\ \text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right.\right) + \text{HBr} = \text{N}\left\{\begin{matrix}\text{C}_2\text{H}_2\text{BrO}\\ \text{C}_2\text{H}_2\text{BrO}\\ \text{H}\end{matrix}\right. + \text{NH}_4\text{Br}.$$

LII.

Ueber die chemische Zusammensetzung des Prehnits.

Von

Dr. Hugo Laspeyres in Berlin.

In dem von mir näher untersuchten Gabbro (Melaphyr) vom Norheimer Eisenbahntunnel an der Nahe kurz oberhalb Münster a./Stein (vergl. Ann. d. Chem. u. Pharm. **134**, 349; Verhandl. d. naturhist. Ver. f. Rheinl. u. Westfalen **23**, 155; so wie meine hiesige Habilitationsschrift „De partis cujusdam saxorum eruptivorum in monte Palatino, quibus adhuc nomen Melaphyri erat, constitutione chemica et mineralogica, Bero-

lini MDCCCLXVII") findet sich mit Kalkspath, Analcim und vielleicht mit Datolith auf Klüften und in Drusen ein grünlichweisser, concentrisch strahliger oder faseriger Prehnit oft in über Zoll dicken Krusten.

Im Interesse meiner Untersuchungen über das Vorkommen von Cäsium und Rubidium in den sogenannten Melaphyren des pfälzischen Gebirges unterwarf ich diesen Prehnit im Jahre 1864 im Laboratorium des Herrn Bunsen zu Heidelberg einer sorgfältigen Analyse, die zu publiciren ich bisher keine passende Gelegenheit und Zeit finden konnte.

Ich will die erhaltenen Resultate im Folgenden mittheilen und an ihrer Hand die chemische Zusammensetzung aller Prehnite im Lichte der neuen chemischen Anschauungen betrachten.

Da bisher nicht alle Mineralogen und Geologen sich haben entschliessen können, die neue Betrachtungsweise an die Stelle der früheren von Berzelius zu setzen, will ich, um allen Fachgenossen gerecht zu werden, die Zusammensetzung des Prehnits von Norheim zuerst nach der allen geläufigen Ausdrucksweise besprechen und dann erst dieselbe Analyse im eleganten modernen chemischen Anzuge betrachten, der zum Glück immer mehr und mehr im Gebiete der unorganischen Chemie zur allgemeinen Mode zu werden verspricht.

Unter I steht die gefundene Zusammensetzung des bei 105° C. getrockneten Minerals,

unter II die auf 100 Th. berechnete Zusammensetzung desselben, und

unter III die aus I berechneten Sauerstoffmengen.

	I.	II.	III.
Kieselsäure . . .	44,475	44,132	23,819
Thonerde	24,217	24,031	11,307
Eisenoxydul . . .	0,876	0,870	0,195
Kalkerde	26,399	26,195	7,542
Magnesia	0,070	0,070	0,028
Kali	0,080	0,080	0,014
Natron	0,085	0,084	0,022
Lithion	Spur	Spur	—
Wasser	4,574	4,538	4,066
	100,776	100,000	

Das Sauerstoffverhältniss von

HO	:	RO	:	R_2O_3	:	SiO_2	ist wie
1,079	:	2,069	:	3	:	6,319	oder wie
1	:	2	:	3	:	6	

mithin ganz genau wie dasjenige, welches die Constitutionsformel erheischt, die Rammelsberg in seiner Mineralchemie S. 781 ff. aus den vorhandenen zuverlässigen Analysen von Prehniten als unzweifelhaft herausgerechnet hat und nach der alle Prehnite bestehen aus

3 At.	Kieselsäure .	44,28	$2CaO.Al_2O_3.3SiO_2 + HO.$
1 „	Thonerde . .	24,60	
2 „	Kalkerde . .	26,82	
1 „	Wasser . . .	4,30	
		100,00	

oder aus

2 At. einfachkieselsaurem Kalk,
1 „ drittelkieselsaurer Thonerde und
1 „ Wasser

$2(CaO.SiO_2) + Al_2O_3SiO_2 + HO.$

Viel einfacher sieht die Zusammensetzung des Prehnits bei der neuen chemischen Beleuchtung aus, denn daselbst erscheint der Prehnit als ein Singulosilicat.

Der Prehnit von Norheim besteht chemisch aus:

IV Si	20,595
VI Al	12,665
II Fe	0,677
II Ca	18,710
II Mg	0,042
I K	0,066
I Na	0,062
I Li	Spur
I H	0,502
II O	46,681
	100,00

Berechnet man die Mengen des zweiwerthigen Fe und Mg in das Aequivalent Ca und die Mengen der einwerthigen

Elemente K, Na, Li in das Aequivalent H um, so besteht der Prehnit aus:

IV Si	20,595		7,35		3,12		3
VI Al	12,665		2,32		1,00		1
II Ca	19,264	oder aus Atomen	4,82	oder	2,08	also	2
I H	0,507		5,07		2,18		2
II O	46,681		28,18		12,15		12

Die empirische Formel ist demnach

$$\left.\begin{matrix} \overset{II}{R_2} \\ \overset{I}{H_2} \\ \overset{VI}{Al} \end{matrix}\right\} \overset{IV\ II}{Si_3O_{12}} \text{ entsprechend } \left.\begin{matrix} H_4 \\ H_2 \\ H_6 \end{matrix}\right\} Si_3O_{12} = H_{12}Si_3O_{12}.$$

Der Prehnit ist mithin nach Weltzien's Bezeichnung ein Orthosilicat der Trisiliciumsäure, in der die Hälfte Wasserstoff durch Aluminium und ein Drittel durch Calcium vertreten wird; oder er ist vom 12fachen Typus Wasser, d. h. ein Molekül Prehnit besteht aus 12 Mol. H_2O, in welchen 11 Mol. (22 Atome) $\overset{I}{H}$ durch $\overset{II}{Ca_2}\overset{VI}{Al}\overset{IV}{Si_3}$ ersetzt sind.

Bei der Auflösung der empirischen Formel, wie man sie jetzt in der organischen Chemie allgemein statt der Typen anzuwenden pflegt, besteht der Prehnit aus:

$$\left.\begin{matrix} SiO_4Ca \\ SiO_4H_2 \\ SiO_4Ca \end{matrix}\right\} Al.$$

Da dieser von mir analysirte Prehnit von Norheim genau der aus den älteren Prehnitanalysen durch Rammelsberg abgeleiteten Formel entspricht, folgt von selbst, dass die für den Prehnit von Norheim entwickelte Formel für alle Prehnite maassgebend ist.

Berlin, im November 1867.

LIII.

Ueber Lichtentwickelung bei der langsamen oder unvollständigen Oxydation verschiedener Stoffe*).

Von

Heinrich Baumhauer.

Das Leuchten des langsam oxydirenden Phosphors findet in vielen Lichterscheinungen, welche ebenfalls auf der Oxydation verschiedener Stoffe beruhen, Analogien, die nicht ohne Interesse sind. Weisses Schreibpapier leuchtet, auf eine heisse Ofenplatte gelegt, während des Verkohlens im Dunkeln sehr deutlich. Ebenso Seidenpapier. Durchsichtiges Oelpapier verkohlt dagegen ohne Lichtentwicklung. Feines Sägemehl von Birkenholz sowie Kleien leuchten auf der heissen Ofenplatte im Dunkeln sehr lebhaft. Das Licht scheint dieselbe Farbe zu besitzen, wie bei den erstgenannten Erscheinungen und gleicht demjenigen des phosphorescirenden Kalkspathes, welchen man durch Erhitzen erhält. Jedoch bedarf es bei dem letzteren einer höheren Temperatur.

Wenn man Schreibpapier während des Leuchtens schnell von der heissen Ofenplatte wegnimmt, so leuchtet es eine kurze Zeit lang nach. Von dem gewöhnlichen Glühen des Papiers kann hierbei keine Rede sein, weil einerseits das entstehende Licht keine oder nur sehr wenig rothe Strahlen enthält, und andererseits das Papier bei gehöriger Vorsicht kaum hellbraun anlief, obschon die Verkohlung die wesentliche Bedingung der Erscheinung ist.

Nach meinen Versuchen fängt der längere Zeit unter kaltem Wasser aufbewahrte und herausgenommene noch feuchte Phosphor beim Erwärmen auf 9—10° C. zu leuchten an. Erkaltet man ihn gleich darauf wieder, so hört er auch unter dieser Temperatur zu leuchten auf. Hat er hingegen schon etwa eine viertel Stunde geleuchtet, so erlischt er erst bei ungefähr 0° C. wieder. Die Wirkung der ersten Erwärmung ist hier also eine nachhaltige. Sie muss gleichsam den

*) S. die vorl. Notiz: dies. Journ. **102**, 123.

Oxydationsprocess induciren, damit er bei kälterer Temperatur fortgesetzt werden kann. Das Licht des Phosphors verschwindet bekanntlich beim Anblasen, wie eine schwache Flamme bei zu starkem Luftzuge.

Natrium leuchtet nicht nur bei völliger Dunkelheit auf frischer Schnittfläche, sondern auch beim Zersetzen des Wassers, wobei keine Verbrennung stattfindet. Das Licht des trocknen Natriums dauert längere Zeit an, bis zuletzt die gebildete Natronhydratschicht zu dick geworden ist, um die Strahlen durchzulassen. Kalium leuchtet ebenfalls auf frischer Schnittfläche sehr schön, allein nicht so lange wie Natrium, weil es lebhafter oxydirt als dieses. Doch kann das Leuchten durch Anblasen verstärkt und verlängert werden. Der Athem führt nämlich dem oxydirenden Metalle Sauerstoff zu nebst Wasserdampf, welch letzterer zersetzt wird. Es gleicht dies dem Anfachen eines starken Feuers. Das feste Natriumamalgam scheint nicht die Fähigkeit zu besitzen, im Dunkeln an der atmosphärischen Luft zu leuchten.

LIV.

Ueber die allgemeinen metallurgischen Methoden von Whelpley und Storer

theilt T. H. Hunt folgenden Bericht mit (Sillim. Amer. Journ. [2], **43**, No. 129, p. 305.)

1) Die erste Operation in der Behandlung der Erze ist die *Zerkleinerung,* welche durch zwei neue sinnreiche Maschinen, den *Brecher* und *Pulverisirer*, bewerkstelligt wird. Der erstere besteht aus einer wagerechten runden Tafel aus schwerem Eisen, 42 Zoll im Durchmesser, die sich etwa 1000 mal in der Minute umdreht. Auf ihrer oberen Fläche sind 4 oder mehr Stäbe oder Blöcke von abgeschrecktem Eisen radial befestigt und das Ganze ist mit einem aufwärts durchbohrten Schirm umgeben, durch dessen Oeffnung die auf mindestens 6 Zoll Durchmesser zerkleinerten Erzbruchstücke hineinfallen. Diese werden durch die rotirenden Stäbe zermalmt zu Staub

und kleinen Körnchen, welche durch den durchbohrten Schirm herausgeschleudert werden, während die gröberen Theile durch den Kranz wieder zurückgeworfen werden zur vollständigen Zerkleinerung. Solche Maschine mit 15 Pferdekraft zermahlt in einer Stunde 18—20 Tons Quarz oder hartes Erz zu Sand und grobem Kies.

Der Pulverisirer ist eigentlich eine Luftmühle und besteht aus einem horizontalen Wellbaum, mit Armen oder Schaufeln versehen, die sich innerhalb der Entfernung eines Zolls von der inneren Fläche eines mit Stahl ausgefütterten Cylinders von 18—40 Zoll Durchmesser 1—3000mal in der Minute umdrehen. Das vorläufig zerkleinerte Erz wird eingebracht durch die Oeffnung im Mittelpunkt einer Platte, die das eine Ende des Cylinders bedeckt und mit zahlreichen kleinen Löchern durchbohrt ist. Das andere Ende ist durch eine Scheidewand mit axialer Oeffnung mit einem gewöhnlichen Ventilator verbunden, welcher meist an dem die Schaufeln tragenden Wellbaum angebracht ist. Die gegenseitige Reibung der Erztheilchen, welche in Folge der so schnellen Umdrehung in dem Peripherieraum der Mühle eintritt, zermalmt sie zu feinem Staub, der sofort aus dem Cylinder mittels des Luftstroms des Ventilators in grosse Kammern geblasen wird, wo er sich absetzt. Während die gegenseitige Reibung in der Mühle spröde Körper pulverisirt, werden dehnbare Metalle unter denselben Bedingungen bald in runde Kügelchen geschlagen. Man beabsichtigt daher, dieses Princip zur Behandlung des gediegenen Kupfers vom Oberen See anzuwenden, um es von seiner erdigen Gangart zu zu trennen. — Diese Luftmühle hat Anwendung gefunden zur Pulverisirung verschiedener Droguen, von Kohle als Brennstoff zu dem nachstehend beschriebenen Verfahren, zum Mahlen der Cerealien, auch im grossen Maassstab zur Anfertigung des Knochenmehls für Dünger. Eine dieser Luftmühlen von 42 Zoll Durchmesser, mit 15 Pferdekraft betrieben, zermalmt stündlich 2—3000 Pfund Quarz oder hartes Erz zu viel feinerem Staub, als es die Stampfen thun können.

2) Die Calcination der pulverisirten Erze wird im sogen. *Wasserofen* bewerkstelligt. Dieser besteht in einem 20 bis

30 Fuss hohen Feuerthurm, aus Ziegeln mit doppelten Wänden und etwas konisch gebaut, so dass er an der Spitze 3—4, an der Basis 4—6 Fuss Durchmesser hat. Um seinen oberen Theil sind 4 Feuerbüchsen angebracht, die nahe bei seiner Spitze in den Thurm einmünden; die Spitze ist geschlossen und steht mit einem grossen Ventilator in Verbindung. Der letztere bläst das Erz und Brennmaterial in Gestalt eines feinen Staubs sammt einem reichlichen Quantum Luft, die vermöge ihres Durchgangs zwischen den Thurmwänden mehr oder weniger erhitzt ist, in den Ofen niederwärts. Die Wirkung des in einem heissen Luftstrom brennenden Kohlenstaubs sind wahrhaft überraschend. Der durch die aus den Feuerbüchsen strömenden Flammen entzündete Kohlenstaub brennt in dem herabsteigenden Luftstrom mit höchster Energie und erzeugt in Folge der vergleichsweise grossen der Luft ausgesetzten Oberfläche eine beträchtliche Hitze und bei Ueberschuss an Brennstoff ein intensives Licht. Der grosse Feuerstrom, nahezu den ganzen Thurm erfüllend, kann nach Belieben oxydirend und reducirend gehalten werden, je nach der Zufuhr von Brennstoff und Luft. Er erhitzte in einem Beispiel 12 Fuss unter der Spitze des Thurms mit grosser Schnelligkeit einen 2 Fuss langen Schmiedeeisenstab von 1 Zoll Durchmesser, der an beiden Enden auflag, derartig zur Weissgluth, dass der Stab nach 30 Secunden sich wie Wachs zusammenbog. Man begreift diese enorme Wirkung, wenn man erwägt, dass 1 Cubikfuss Kohle zu Theilchen von $^1/_{500}$ Zoll Durchmesser zertrümmert, eine Oberfläche von 21 Quadratfuss der Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs darbietet. Diese Art der Anwendung des Brennmaterials verheisst wichtige Resultate für Flammenöfen, Muffeln, Glasöfen, für die Verarbeitung des Eisens und selbst für die Dampferzeugung.

Die Calcination (Röstung) der schwefelhaltigen Erze erheischt nur geringe Temperatur und reichen Zufluss von Sauerstoff; darum wird das Erz mit oder ohne Zusatz von gepulvertem Brennmaterial mittels eines schwachen Ventilators in den grossen Luftstrom des rothglühenden Feuerthurms eingeblasen. Schwefel und Metall werden schnell oxydirt und

die Oxyde fallen in den Wasserbehälter darunter, während der Luftstrom eine Reihe über diesem Behälter erbauter und nach unten offener Kammern durchstreicht. Diese Bewegung der Luft wird durch ein grosses am Ende der Reihe stehendes Ventilatorrad befördert, welches, mit seinen Schaufeln ins Wasser tauchend, in der letzten Kammer einen grossen Sprühregen erregt und hierdurch sowohl den suspendirten Staub niederschlägt als auch die Absorption der schwefligen Säure unterstützt. Was von letzterer etwa unabsorbirt entweicht, kann durch ein zweites Sprührad dahinter, durch Kalkmilch oder dergl. aufgefangen werden.

Wenn geschwefelte Kupfererze geröstet werden, füllt man den Wasserbehälter mit einer Lösung von Kochsalz und Chlorcalcium, durch welche nach Absorption der schwefligen Säure das Kupferoxyd in Oxydul oder vielmehr in Chlorür verwandelt wird nach folgender Gleichung

$$CaCl + SO_2 + 2CuO = CaO,SO_3 + Cu_2Cl.$$

In der That wird eine Chlorcalciumlösung, in welcher Kupferoxyd suspendirt ist, durch schweflige Säure in eine weisse Krystallmasse von Gyps und Kupferchlorür verwandelt. Letzteres ist in heisser Chlorcalciumlösung löslich, scheidet sich aber beim Erkalten wieder aus. Gewöhnlich nun bewirkt die Anwesenheit des Kochsalzes die leichte Löslichkeit des Kupferchlorürs.

Das calcinirte in den Behälter, der sich 60 Fuss und mehr unter dem Ofen und seinen Kammern entlang erstreckt, fallende Erz wird durch fortdauernde Bewegung einer untergetauchten rotirenden Schnecke vorwärts bewegt und fällt am Ende in eine Vertiefung, aus der man es wegnimmt. Es ist frei von Kupfer, enthält aber meist noch ein wenig unoxydirtes Schwefelmetall, welches, wenn von hinreichendem Belang, durch Wiederholung des Processes umgewandelt wird.

In der Regel begleitet eine kleine und wechselnde Menge Eisenchlorür das Kupferchlorid und kann durch folgende einfache Reaction von der Kupferlösung getrennt werden:

$$3CuO + 2FeCl + = Cu_2Cl + CuCl + Fe_2O_3.$$

Es genügt daher, zu der vom Gyps und dem Unlöslichen ab-

gegossenen erhitzten Flüssigkeit eine Quantität Kupferoxyd hinzuzufügen, dann fällt das ganze Eisen nieder und das Kupferoxyd bringt bei Anwesenheit von Luft schnell ein gleiches Resultat hervor. Durch Kalkmilch fällt man nachher aus der Kupferchlorürlösung das Oxydul und unterwirft letzteres der Reduction. Inzwischen ist das Chlorcalcium wieder hergestellt und das Bad wieder in seiner ursprünglichen Beschaffenheit bereit, um beliebig lange zu dienen. Das einzige hierbei verbrauchte Reagens, abgesehen von den Elementen der Erze und dem Luftsauerstoff, ist das Kalkäquivalent, welches zum Fällen des Kupferoxyds gebraucht wird.

Es leuchtet ein, dass für goldhaltige Sulfurete die Behandlung im Feuerthurm mit Hülfe eines blossen Wasserbades ein einfaches und genügendes Mittel der Entschweflung darbietet und das Gold in einem für die Amalgamirung sehr günstigen Zustande liefert, während bei kupferhaltigen Golderzen ein gleiches Resultat sich ergiebt und überdies das Kupfererz, welches bei dem gewöhnlichen Verfahren verloren geht, mit Hülfe des Chloridbades gewonnen wird.

Die Erfinder der oben genannten Processe heben hervor, dass auf diese Weise das Kupfer zu etwa $^1/_3$ des Kostenpreises der gewöhnlichen Methode gewonnen werden kann. Der geringe Verbrauch an Brennstoff und die leichte mechanische Behandlung grosser Mengen Materials lässt das neue Verfahren besonders vortheilhaft erscheinen für die Verarbeitung geringhaltiger Erze in Gegenden, wo Transportschwierigkeiten und Mangel an Brennstoff herrschen. Die Patentträger haben in Ost-Boston einen kleinen Probeofen von 18 Fuss Höhe und errichten jetzt einen auf Harvey-Hill-Grube bei Quebeck von 30 Fuss Höhe, in welchem sie in 24 Stunden 50 Tons 7procentiges Erz zu verarbeiten gedenken.

LV.

Ueber Pyrophosphorsäure.

Durch neue Untersuchungen hat Gladstone darzuthun versucht, dass die Phosphorsäure, wie man ja auch nach dem Aequivalent O = 16 ohnedies anzunehmen gezwungen ist, eine vierbasige Säure, $P_2H_4O_7$, sei (Journ. Chem. Soc. [2], 5, p. 435).

Zunächst erinnert der Vf. daran, dass einige Doppelsalze bekannt sind, in denen die beiden Metalle in dem Verhältniss von 3 At. des einen zu 1 At. des andern vorhanden sind, und dass Pyrophosamide mit 1,2 und 3 At. NH_2 existiren. Dann giebt er die Analysen einiger Salze.

Das *Eisenoxydsalz*, $P_2fe_4O_7$ *). Wenn man Lösungen von pyrophosphorsaurem Natron und Eisenchlorid, beide von bekanntem Gehalt, vermischt, so löst sich der entstandene Niederschlag so lange auf, als 2 At. feCl auf 1 At. $P_2Na_4O_7$ kommen, steigert man den Zusatz des Eisenchlorids, so scheidet sich ein flockiges, weisses Eisenoxydsalz aus, welches die Zusammensetzung $P_2fe_4O_7$ besitzt und bis auf den Wassergehalt mit Schwarzenberg's Salz (dies. Journ. 46, 250) übereinstimmt. (Der Vf. untersuchte das bei 100° getrocknete Salz).

So lange der erst entstehende Niederschlag sich noch auflöst, bildet sich augenscheinlich das sogen. Doppelsalz, $P_2Na_2fe_2O_7$, welches aus der Lösung nicht rein abzuscheiden gelang.

Das *Kupferoxydsalz*, $P_2Cu_4O_7 + 2H_2O$ (Schwarzenberg giebt l. c. dieselbe Zusammensetzung an). Auch hier tritt die Fällung des unlöslichen Salzes in den Proportionen wie beim Eisenoxydsalz ein und auch hier gelang es nicht, das lösliche Doppelsalz zu isoliren.

Ueberschuss von Natronpyrophosphat löst die Niederschläge in Quecksilberoxydul-, Eisen-, Zink-, Thonerde- und

*) In dieser Formel ist der Einfachheit halber Gerhardt's fe = 18,66 gesetzt. O bedeutet wie in allen folgenden Formeln 16.

Bleisalzen auf, aber nicht die in Quecksilberoxyd- und Chromsäuresalzen. [Unter Quecksilberoxydsalzen wird wohl der Vf. Quecksilberchlorid nicht mit verstehen. D. Red.]

Die beiden zuerst beschriebenen Salze hat der Vf. in eigenthümlicher isomerer Modification kennen gelernt, in welcher sich das Eisenoxydsalz zur Prüfung auf Pyrophosphorsäure sehr gut eignet.

Das normale Eisenoxydsalz löst sich leicht in verdünnten Säuren auf, z. B. in Schwefelsäure, wird aber die Lösung gekocht, so trübt sie sich und es scheidet sich eine weisse flockige Masse aus, $P_2fe_4O_7 + 3H_2O$, die sich aber nicht mehr, wie das ursprüngliche Salz, in überschüssigem Natronpyrophosphat, Eisenchlorid oder verdünnten Säuren löst, sondern nur mit demselben die Leichtlöslichkeit in Ammoniak theilt.

Auf analoge Weise erhält man das Kupferoxydsalz, $P_2Cu_4O_7 + 2H_2O$, welches ebenfalls sich wie das abnorme Eisenoxydsalz verhält und ähnliche Resultate geben auch die Eisenoxydul- und Zink-Pyrophosphate. Dagegen zeigt die aus solchen Salzen (z. B. aus dem Eisensalze durch Kali oder aus dem Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff) abgeschiedene Säure keine anomalen Eigenschaften.

Ueber die Entstehung der Pyrophosphorsäure nach bis jetzt bekannter Weise (durch Glühen des normalen Natronphosphats) kann man sich nicht wohl Rechenschaft ablegen mit Bezug auf ihre Constitution. Aber man kann sie anders darstellen und dann lässt sich eine Meinung bilden, z. B. wenn man wasserfreie Phosphorsäure in eine Lösung von Kalihydrat in wasserfreiem Weingeist einträgt, oder wenn man Phosphoroxychlorid in eine starke Ammoniaklösung tropft. Der erstere Fall veranschaulicht sich so:

$$P_2O_5 + 4KHO = P_2K_4O_7 + 2H_2O,$$

der zweite so:

$$2PCl_3O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}PCl_2O\\PCl_2O\end{matrix}\right\}O + KCl + HCl \text{ und}$$

$$\left.\begin{matrix}PCl_2O\\PCl_2O\end{matrix}\right\}O + 4KHO = \underbrace{\left.\begin{matrix}P(HO)_2O\\P(HO)_2O\end{matrix}\right\}O}_{\text{Pyrophosphorsäure}} + 4KCl.$$

Während nun bekanntlich Phosphoroxychlorid mit Wasser oder verdünnter Kalilauge gewöhnliche Phosphorsäure bildet, ist es die Wirkung des concentrirten Alkalis, welche den Angriff von 2 Mol. Oxychlorid auf 1 Alkali gleichzeitig und die sofortige Ersetzung alles Chlors durch Hydroxyl bewerkstelligt. Man könnte nun auch erwarten, dass die Reaction so verlaufen möchte $PCl_3O + K_2O = 2KCl + PClO_2$ und $PClO_2 + K_2O = KCl + P\left.\begin{matrix}KO\\O\end{matrix}\right\}O$ oder PKO_3 d. h. metaphosphorsaures Kali. In der That beobachtete der Vf. auch die Bildung von Metaphosphorsäure, als er Phosphoroxychlorid auf Calcium oder $1\frac{1}{2}$fach kohlensaures Ammoniak tropfte, gleichzeitig neben pyrophosphorsaurem Salz.

Ein Stützpunkt für die Annahme, dass die rationelle Formel der Pyrophosphorsäure die Elemente des Hydroxyls in sich enthält, sieht der Vf. auch darin, dass sie so leicht Amide bildet.

LVI.

Chemische Notizen.

Von

Prof. Dr. Ritthausen.

1) Dolomitreicher Mergel.

Bei Untersuchung verschiedener Mergel aus Waldau (2 Meilen östlich von Königsberg i. Pr.) und dessen Umgegend ergab sich ein so hoher Gehalt an kohlensaurer Magnesia, dass auf eine beträchtliche Beimischung von Dolomit geschlossen werden musste, die auch schon durch das Verhalten der Erden gegen kalte Salzsäure, welche bald nach erfolgter Auflösung des kohlensauren Kalks eine lange Zeit noch fortdauernde schwache Kohlensäureentwicklung veranlasste, angezeigt wurde. Man wusch nun die aus den gepulverten Erden abgesiebten Steine völlig rein von anhängender Erde und trocknete dann; es liessen sich so leicht eine Menge Dolomittrümmer herauslesen, leicht kenntlich an ihrer krystallinischen

Beschaffenheit, ihrer Farbe und Härte, sowie an dem Verhalten gegen Salzsäure in der Kälte und Wärme. In einer in einem Wiesengrunde bei Waldau geöffneten Mergelgrube sammelte ich in kurzer Zeit eine beträchtliche Anzahl grösserer Fragmente.

Die Analyse einiger Stücke von verschiedenen Fundorten ergab nachstehende Resultate

1) Dolomit aus thonigem Mergel von Liska-Schaaken; 2) gelblich-grauer Dolomit und 3) röthlicher, thonreicher Dolomit von Poduren.

	In 100 Th. 1.	2.	3.	
ĊaC̈	56,2	49,8	44,6	p.C.
ṀgC̈	42,7	44,8	35,8	„
Thon und Quarz	—	4,9	17,4	„
F̈e und Äl . .	Spur	geringe Menge	2,6	„

Die abgesiebten feinen Erden 1) von Liska-Schaaken, 2) und 3) von Poduren, 4) von Waldau und 5) von Wargienen enthielten

	In 100 Th. 1.	2.	3.	4.	5.	
ĊaC̈	11,15	13,04	13,7	12,8	28,8	p.C.
ṀgC̈	3,99	3,00	3,3	2,8	3,99	„

Viele der ausgesuchten Dolomitfragmente zeigen noch ziemlich scharfe Kanten und Ecken, die Bruchflächen erscheinen zumeist noch sehr frisch, Dichte und Härte scheinen sich unverändert erhalten zu haben. Nur der röthliche, thonreiche Dolomit von Poduren liess in seinen matten Bruchflächen und der geringen Härte einen vorgeschrittenen Grad der Verwitterung erkennen.

Die Ausdehnung dieses Mergellagers, das in wechselnder Tiefe, an einigen Orten jedoch schon wenige Fuss unter der Oberfläche angetroffen wird, scheint nicht unbedeutend zu sein, da nach der Lage der genannten Orte angenommen werden kann, dass es sich ohne Unterbrechung von den Ufern des Pregel (Waldau) nördlich bis zu den Ufern des kurischen Haffs (Liska-Schaaken) und der Ostsee erstreckt.

2) Lithionhaltiger Mergel und Boden in Ostpreussen.

Bunsen und Kirchhoff*) bemerken über die Verbreitung des Lithion in Pflanzenaschen: „Alle von uns untersuchten odenwälder Aschen aus Hölzern, welche auf Granitboden wachsen, sowie russische und andere käufliche Potaschen enthalten Lithion. Selbst in den Aschen des Tabaks, der Weinblätter, des Rebholzes und der Weinbeeren, sowie in der Asche der Feldfrüchte, welche in der Rheinebene bei Waghäusel, Deidesheim und Heidelberg auf nicht granitischen Boden gezogen worden, fehlt das Lithion eben so wenig, als in der Milch der Thiere, welche mit jenen Feldfrüchten genährt werden."

Bekannt sind ferner die Vegetationsversuche vom Fürsten zu Salm-Horstmar**), durch die dargethan zu werden scheint, dass Lithion (und Fluorkalium) zur Fruchtbildung der Gerste nothwendig seien.

Muss aus diesen Thatsachen auch auf eine allgemeine Verbreitung des Lithion in den cultivirten Böden geschlossen werden, so liegen doch noch wenig Angaben über den Gehalt derselben an diesen Körpern vor. Angaben über das Vorkommen in Böden des norddeutschen Flachlandes sind mir überhaupt nicht bekannt.

Ein sogenannter Mergel aus Weitzdorf in Ostpreussen erregte durch seine Zusammensetzung, insbesondere durch seinen Gehalt an Lithion, das mit dem Spectralapparat so leicht nachzuweisen ist, einiges Interesse; ebenso gaben Proben des über dem Mergel lagernden Culturbodens, auf welchem nach Angabe des Einsenders der Mergel ohne Wirkung geblieben war, bei der Prüfung auf Lithion eine gleich schöne und ausgezeichnete Reaction. In jedem Falle genügten geringe Mengen der Erden, um von dem Rückstande aus der salzsauren Lösung, welche Magnesia, Lithion und Alkalien (nach Abscheidung aller übrigen Körper) enthält, ein schönes

*) Analyse durch Spectralbeobachtungen, von G. Kirchhoff und R. Bunsen, Pogg. Ann. **110**, 171—172.

) Dies. Journ. **84, 140—145.

langdauerndes Lithiumspectrum (neben denen von Kali und Natron) in dem Aufleuchten der Linie Li α zu erhalten.

Ich habe von dem Mergel die wichtigsten Bestandtheile, darunter auch das Lithium, quantitativ bestimmt. Zur Bestimmung des letzteren wurden 5 Grm. lufttrockener Substanz in einer grösseren Platinschale mit verdünnter Schwefelsäure bei vierstündigem Erhitzen bis zur fast vollständigen Verdampfung des überschüssigen Hydrats aufgeschlossen. Aus dieser in bekannter Weise weiter behandelten Masse ergaben sich 0,204 KCl, NaCl, LiCl, welche, 8 Tage mit einer Mischung von Aether und Alkohol unter häufigem Umschütteln digerirt, 0,191 KCl, und NaCl — 0,013 LiCl enthielten. Die Kalibestimmung (mit $PtCl_2$) ergab 0,175 KCl, wonach die Menge des NaCl 0,016 betrug.

Die Analyse ergiebt nun die Zusammensetzung:

	für 100 lufttrockne Substanz		
Quarz-Sand	18,80 p.C.		
Thon . .	38,02 „		
Si	8,16 „		
Fe . . .	5,60 „		
Al . . .	3,20 „		
Mg . . .	2,48 „	}	97,332
Ca . . .	10,41 „		
K	2,10 „		
Na . . .	0,17 „		
Li	0,092 „		
C	8,30 „		

wobei die dem Thon zugehörige Menge Alkali nicht in Abzug gebracht ist, da sie nicht besonders bestimmt wurde. Es muss auch bemerkt werden, dass das in Aether und Alkohol gelöste LiCl noch nicht ganz rein war, da neben der Linie Liα noch die Linie Kaα und die Natriumlinie, diese jedoch sehr schwach, gesehen werden konnte.

Der über dem Mergel liegende Boden enthält, nach der qualitativen Li-Reaction im Spectralapparat im Vergleich zu der vom Mergel, sicher nicht weniger Lithion, als dieser. In der Asche von Hafer, der auf diesem Boden gewachsen sein sollte, konnte ich, obwohl die Asche von 100 Grm. Hafer zur Prüfung verwandt wurde, keine Spur von Lithion auffinden.

Eine Untersuchung der noch erkennbaren und nicht völlig

verwitterten mineralogischen Bestandtheile führte nur zu der Vermuthung, dass der Gehalt an Lithion vom Glimmer abzuleiten sei.

---

3) Bildung von Vivianit im Grunde einer Düngergrube.

Beim Ausgraben des Grundes der Düngergrube auf der Domäne Waldau bis zu 4 Fuss Tiefe wurde noch aus dieser Tiefe eine Erdmasse ausgeworfen, die anfangs farblos, sich nach einiger Zeit auf den Bruchflächen der einzelnen Stücke lebhaft blau gefärbt zeigte. Durch diese Reaction war ein Gehalt an *phosphorsaurem Eisenoxydul* angezeigt, der ursprünglich wohl nicht vorhanden gewesen, sondern durch Infiltration von Phosphorsäure oder phosphorsaure Salze enthaltenden Wässern, von Düngerjauche, deren Phosphorsäure sich mit dem Eisenoxydul des Bodens verband, herbeigeführt ist. Man fand das Salz so in dem Boden vertheilt, und meist so innig mit diesem gemischt — nur einzelne kleine Höhlungen enthielten, wie es schien, geringe Mengen reiner Substanz in Form kleiner Krystalle — dass unter den vorliegenden Verhältnissen eine andere Deutung des Vorkommens und der Bildung nicht zulässig erscheinen kann.

Ich liess von Hrn. Nitschmann eine Analyse der Erde, wobei insbesondere auf eine möglichst genaue Bestimmung der Phosphorsäure, die aus der Ammoniakfällung der Salzsäurelösung in bekannter Weise mit molybdänsäurem Ammoniak abgeschieden wurde, Bedacht genommen ist, ausführen. Die Resultate sind folgende:

	In 100 Th.	
Wasser	2,12 p.C.	
Organische Stoffe	2,25 „	
Thon und Sand .	88,80 „	
$\ddot{S}i$	1,92 „	
$\dot{F}e$	2,04 „	In ClHl löslich.
$\dot{A}l$	1,21 „	
$\dot{C}a$	0,17 „	
$\dot{M}g$	0,58 „	
$\dot{K}$	0,64 „	
$\dot{N}a$	0,06 „	
$\ddot{P}$	0,48 „	

Da die ursprüngliche Zusammensetzung dieser Erde nicht bekannt ist, so lässt sich nur durch Vergleichung mit dem PO_5-gehalt anderer Erden, der in fruchtreichem Ackerboden selten mehr als 0,2 p.C., in Thon und Lehm meist weniger als 0,1 p.C. trägt, folgern, dass der grössere Theil der gefundenen Phosphorsäure als aus dem Dünger infiltrirt und absorbirt zu betrachten ist.

Es lässt sich nun, wenn man will, leicht berechnen, indem $^3/_4$ der gefundenen PO_5menge, 0,36 p.C., als absorbirt angesehen wird, welchen Verlust an Phosphorsäure der Dünger durch Auswaschung und Eindringen der Salzlösungen in den Boden im Laufe der Jahre erlitten hat; derselbe beträgt für 5000 Quadratfuss Fläche bei 4 Fuss Tiefe und etwa 25,000 Centner Erde, 90 Centner Phosphorsäure, die einen Werth von mindestens 900—1000 Thaler repräsentiren.

---

4) Blasenstein (eines Ochsen) von Kieselerde.

Blasensteine von Pflanzenfressern, die vorwiegend aus Kieselerde bestehen, sind schon mehrfach beobachtet worden *). Unter mehreren mir zur Untersuchung übersandten Blasensteinen von Ochsen, die in grösserer Anzahl fast gleichzeitig am Stein erkrankten und meist starben, fand sich einer, als dessen Hauptbestandtheil *Kieselerde* durch einige Reactionen leicht erkannt wurde.

Der Stein hat eine von der Form der Maulbeersteine ganz abweichende Form, ist cylindrisch, mit zahlreichen Höckern bedeckt, die namentlich an beiden Enden angehäuft, diese kranzförmig umgeben; er ist von Farbe grauweiss, besitzt eine grosse Härte und zeigt an Bruchflächen sehr deutlich Bildung in dünnen Schichten. Das Gewicht beträgt 0,287 Grm. Beim Glühen der Substanz tritt nur geringe, schnell verschwindende Schwärzung ein, so dass nur wenig organische Substanz beigemengt sein kann; die geglühte weisse Masse löst sich nicht in concentrirter Salzsäure und giebt, als Pulver in die Phos-

*) Harnröhrensteine von Schaafen bestanden nach Professor Dr. Liebner (Chem. Centralbl. 1866, p. 415) aus 11,03 organischer Substanz, 71,05 $\dot{S}i$, 6,24 S, 11,62 $\dot{C}a$, Spuren von $\dot{M}g$.

phorsalzperle gebracht, das bekannte Kieselskelett, mit kohlensaurem Natron eine nur sehr wenig trübe Schmelze, die sich leicht in Wasser löst. In der Salzsäurelösung fanden sich nur Spuren von Kalk und Schwefelsäure.

Der Harn der Pflanzenfresser enthält immer verhältnissmässig bedeutende Mengen Kieselerde, vielleicht in Form von kieselsaurem Kali; beim Eindampfen des Harns oder bei Fäulniss wird das Salz zersetzt und Kieselerde abgeschieden. Ich erhielt während des Eindampfens von 40 Pfd. klarem Kuhharn eine schlammige, voluminöse Masse, die sich auf der verdampfenden Flüssigkeit nach und nach ansammelte und abgeschöpft wurde, im Gewicht, trocken, von etwa 15 Grm. Bei Prüfung derselben auf ihre Bestandtheile fand man einen *beträchtlichen Gehalt an Kieselerde*; nach zwei ausgeführten Bestimmungen in der *ausgeglühten Schaummasse*: 20,8 u. 21,2 p.C. neben 35,3 p.C. meist kohlensaurem Kalk und 1,8 p.C. Mg.

---

5) Soda als sogenannter Mauersalpeter.

In einem feuchten, dem Licht wenig zugänglichen Vorrathsraume, dessen Wände mit Cement abgeputzt waren, zeigte sich massenhaft eine Auswitterung in grossen, fast wolligen Flocken, aus langen, vielfach gekrümmten und in einander verfilzten Nadeln gebildet.

Bei der Analyse von frisch abgewogener Substanz, von Hrn. Olszewsky ausgeführt, erhielt man

	In 100 Th.	
Ṅa	20,29	34,04
C̈*)	13,75	
Wasser	60,61	
Unlöslich in Wasser	5,05	(kohlensaurer Kalk und Sand von etwas beigemengtem Putz)

Das Verhältniss von ṄaC̈ zu HO ist 0,64 : 6,73 oder = 1 : 10,5, wonach dem Auswitterungsproduct die Formel der krystallisirten Soda ṄaC̈ + 10HO zukommt.

*) C̈ aus der wässerigen Lösung mit CaCl gefällt und im Niederschlage volumetrisch bestimmt.

6) Portland-Cement von Powunden.

Schon seit mehreren Jahren wird in Powunden bei Elbing (Westpreussen) aus Mergeln ein Cement dargestellt, dem man nachrühmt, dass er sich bei der Anwendung als vortrefflich bewährt habe.

Ich liess eine Probe desselben, von einer grösseren Sendung frisch dargestellten Products genommen, von Hrn. Olszewsky analysiren, der folgende Zusammensetzung fand:

	In 100 Th.	
Ca	57,72 p.C.	
Mg	1,08 „	
Mn, Fe und Al	14,01 „	
Si	22,70 „	
S	0,83 „	
Sand	1,86 „	
Alkalien . .	1,80 „	(durch Differenz)
	100,00 p.C.	

Bei Behandlung mit ClH entwickelt sich in Folge des Gehalts an Mn beträchtlich Cl. — Es stimmt diese Zusammensetzung mit der anderer guter Portlandcemente überein.

7) Reaction auf Proteïnstoffe.

Bei der Untersuchung der Proteïnstoffe des Weizenklebers, des Roggens und des Pflanzencaseïns — welche letztere demnächst veröffentlicht werden wird — bediente ich mich vielfach und mit grossem Nutzen der Reaction*), welche Kupferoxydlösung und Kali in Auflösungen der Proteïnkörper hervorbringt. Obwohl die Reaction allgemein bekannt und z. B. in Hoppe-Seyler's Handbuch der physiologischen und pathologischen chemischen Analyse, p. 137, unter den Proteïnreactionen mit aufgeführt ist, sind doch vielleicht folgende Bemerkungen (ausser denen, die ich schon früher mittheilte**) nicht ganz überflüssig.

Zur Auflösung der in Wasser für sich nicht löslichen

*) Dieselbe ist, so viel mir bekannt, zuerst von Humbert angegeben worden.

**) Dies. Journ. 85, 208 u. 99, 449

Substanzen sind für diese Reaction am meisten Essigsäure oder verdünnte Schwefelsäure, dann sehr verdünnte Kali- und Natronlauge geeignet. Man versetzt eine kleine Menge der Lösung mit 1—2 Tropfen oder auch entsprechend weniger gesättigter Kupfersolution, wornach bei alkalischer Flüssigkeit die Reaction sofort eintritt, da sich der anfänglich gebildete Niederschlag beim Umschütteln meist vollständig mit schön violetter Farbe löst, bei saurer Flüssigkeit, nachdem man mit K oder Na alkalisch gemacht hat. Ist Kupfersalz überschüssig angewendet worden, so verdeckt wohl der blaue Niederschlag anfangs die Färbung der Flüssigkeit, sie tritt aber nach kurzem Stehen deutlich hervor. Die Reaction geht bei *gewöhnlicher Temperatur* vor sich und kann das Erhitzen der Probe, das ich anfänglich für nöthig hielt, ganz entbehrt werden.

Die Farbe der Lösung ist bei Reinheit der Proteïnsubstanz *violett*, dagegen bei Anwesenheit von löslichen Kohlenhydraten, insbesondere Zucker und Dextrin, oder von Säuren, die in alkalischer Lösung lösliche Kupferverbindungen bilden, bläulich und um so tiefer blau, je mehr von den getrennten Materien noch zugegen ist. Dieses Verhalten giebt ein sehr gutes und brauchbares Mittel zur Erkennung der grösseren oder geringeren Reinheit namentlich von Pflanzenproteïnstoffen ab.

In der Empfindlichkeit wird die Probe von der Reaction mit dem Millon'schen Reagens wohl etwas übertroffen; doch kann man 1—2 Mgrm. Substanz bei nicht zu starker Verdünnung der Lösung vollkommen sicher erkennen und nachweisen.

LVII.

Notizen.

1) Partzit, ein neues Mineral.

Mit diesem Namen belegt Alb. Arents (Sill. Amer. Journ. [2] **43**, No. 129, p. 362) ein Mineral, welches zuerst von Dr. Partz als ein Silbererz bezeichnet und 1865 in den Blind Spring Gebirgen, Grfsch. Mono, Californien, gefunden wurde.

Bisher ist es nur im amorphen glanzlosen Zustande mit muschligem — ebenen Bruch, gelblich grün — schwärzlich grün, gefunden worden. Die helleren Parthien enthalten das weisse Silber. Silbergehalt schwankt zwischen 4 und 12 p.C.

Spec. Gew. 3,8. Härte = 3,4. Schmilzt auf Platinblech schwer zu schwarzer Schlacke, auf Kohle giebt es einen Regulus, der reinem Antimon gleicht. Säuren lösen Kupfer, Silber, Blei und hinterlassen Antimonoxyd.

Zusammensetzung		Atomverhältniss
SbO_3	47,65	1
CuO	32,11	3
AgO	6,12	
PbO	2,01	
FeO	2,33	
HO	8,29	3

Arsen war nur in geringen Spuren anwesend.

Der Partzit findet sich in unregelmässigen knotenförmigen Ablagerungen in Gängen von 9 Zoll bis 8 Fuss Mächtigkeit, begleitet von silberhaltigem Bleiglanz. Er ist Gegenstand ausgedehnter bergmännischer Gewinnung.

---

2) Einige neue synthetische Kohlenwasserstoffe.

C. Bigot und R. Fittig theilen darüber folgendes mit:

Das *Amylbenzol*, dessen Bereitung und Eigenschaft Tollens und Fittig früher beschrieben haben, besitzt 193° Siedepunkt (nicht 195°) und liefert selbst nur mit 2 Mol. Brom einen Krystallbrei, der aus $C_{11}H_{13}Br_3$ besteht. Die Verbindung, *Tribromamylbenzol*, bildet farblose seidenglänzende Na-

deln von 140° Schmelzpunkt, die in heissem Alkohol leicht löslich sind und sich leicht über 150° zersetzen.

Amyltoluol, $C_{12}H_{18}$, durch Behandlung von Bromtoluol und Bromamyl mit Natrium bereitet, ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit von 0,8643 spec. Gew. bei 9° und 213° Siedepunkt, bei — 20° nicht fest. Sie liefert mit rauchender Salpetersäure *Dinitroamyltoluol* als dickflüssiges gelbes, in Wasser unlösliches, nicht unzersetzt flüchtiges Liquidum. Durch Behandlung mit Salpeterschwefelsäure entsteht kein Trinitroproduct, sondern ein Gemenge zweier Nitrosäuren. — Mit Brom giebt das Amyltoluol ein dicke fadenziehende Masse, $C_{12}H_{15}Br_3$, die sich leicht zersetzt.

In rauchender Schwefelsäure gelöst bildet das Amyltoluol eine gepaarte Schwefelsäure, deren Barytsalz in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und an der Luft zerfliesst. Das Kalisalz, $KC_{12}H_{17}SO_3$, verhält sich ähnlich.

Durch Oxydation mit Kalibichromat und Schwefelsäure geht das Amyltoluol in Terephtalsäure, $C_8H_6O_4$, über, wodurch von Neuem bestätigt wird, dass in dem Amyltoluol 2 At. H des Benzols durch Alkoholradicale ersetzt sind, von den Kohlenstoffatomen des Amyls also alle bis auf eines bei der Oxydation sich abspalten. Die austretenden 4 C findet man in der Lösung der Essigsäure wieder.

Amylxylol, $C_{13}H_{20}$. Bereitung ähnlich wie die des vorigen. Farblos, spec. Gewicht = 0,8951 bei 9°. Siedepunkt 232° bis 233°. In seinem sonstigen Verhalten dem Amyltoluol sehr ähnlich. Nirgends gut krystallisirte Verbindungen, weder aus der nitrirten Flüssigkeit, noch aus der Sulfosäure, noch aus dem gebromten Product.

Versuche aus Brombenzol und Jodallyl einen mit dem Styrol homologen Kohlenwasserstoff darzustellen, misslangen. Ebenso die, aus Chlorbenzyl und Bromäthyl einen Kohlenwasserstoff, C_9H_{12}, zu bereiten.

Wenn das Brom in einem jener Kohlenwasserstoffe wie im Bromtuloluol etc. Bromxylol den Wasserstoff des Benzolrestes vertritt, so treten die Alkoholradicale direct in den Benzolkern ein, und es wird z. B. aus Bromtoluol, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\Br\end{matrix}\right.$,

durch Methyl Dimethylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{matrix}\text{CH}_3\\ \text{CH}_3\end{matrix}\right.$, wenn aber das Brom den einem Alkoholradical angehörigen Wasserstoff vertritt, wie z. B. im Benzylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2\text{Br})$, so müssen bei Ersetzung des Broms durch andere Alkoholradicale Kohlenwasserstoffe mit ganz andern Eigenschaften entstehen. Es müsste z. B. aus dem Benzylbromid durch Eintritt von Methyl, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2,\text{CH}_3)$, d. h. Aethylbenzol entstehen, und durch Eintritt von Aethyl, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2,\text{C}_2\text{H}_5)$, d. h. Propylbenzol, und letzteres würde wahrscheinlich identisch mit dem Cumol aus der Cuminsäure sein.

---

3) Ueber Pugh's Bestimmung der Salpetersäure.

So wie früher schon Lenssen (dies. Journ. 78, 204) so haben jüngst Chapman und Schenk (The Laboratory, Juni, No. 9. p. 152) die Methode Pugh's (dies. Journ. 79, 96) fast völlig werthlos gefunden. Die Anwesenheit jeglicher Art organischer Stoffe wirkt derartig auf das Zinnchlorür ein, dass die Gehaltsermittlung durch Titrirung nach vollendeter Operation ganz illusorisch wird. Will man nun das gebildete Ammoniak abdestilliren, was das einzige Zulässige wäre, so ist nur ein richtiges Resultat zu erwarten, wenn keinerlei stickstoffhaltige Substanz anderer Art als Salpetersäure anwesend war. Denn Albumin, Leim und Harnstoff geben mit Zinnchlorür ebenfalls Ammoniak.

---

4) Dijodaceton.

Die dem Kane'schen Mesitchloral (Dichloraceton) correspondirende Jodverbindung hat M. Simpson auf folgende Weise dargestellt (The Laboratory, Mai, No. 5, p. 79):

Es wurde eine schwache Chlorjodlösung in Wasser mit reinem Aceton gemischt und in einem langhalsigen Kolben gelinde erhitzt. Bei 70° trat heftige Reaction ein und ein dunkles Oel schied sich ab. Dieses, mit Wasser und nachher sehr verdünnter Kalilösung gewaschen, im Vacuo getrocknet und analysirt bestand aus $\text{C}_3\text{H}_4\text{J}_2\text{O}$.

Das Dijodaceton ist ein strohgelbes, nach einiger Zeit sich röthendes Oel, specifisch schwerer als Wasser, von scharf beissendem Geschmack und starkem Reiz auf die Augen, nicht unzersetzt flüchtig.

Mit Cyansilber, sowie mit Silbersauerstoffsalzen erhitzt liefert es Acroleïn resp. Acrylsäure.

---

5) Analyse der Schwefelquellen in Spalato.

Die an freiem und gebundenem Schwefelwasserstoff reichen jod- und bromhaltigen Quellen in Spalato sind von A. Vierthaler (Anz. d. Wiener Akad.) untersucht worden. Längs der Sandsteinküste der an eocenem Kalke angelagerten *„riviera delle castella“* und im Nummulitenkalke von Spalato treten mehrere Schwefelwasserstoffquellen zu Tage, von denen einige unter dem Meeresspiegel hervorbrechen, während andere dem Festlande entquellen, obgleich auch diese mit dem seeischen Grundwasser in Verbindung stehen.

Die Analyse der in Spalato zu Tage tretenden Quellen „Cattani“ und „S. Francesco“ ergab für 1000 Theile:

	Sorgente Cattani (Dichte = 1,02383)	*S. Francesco* (Dichte = 1,02295)
Kohlensäure	0,1210	0,0492
Kieselsäure und Sand	0,6340	0,1221
Schwefelsäure	1,2170	1,9072
Salpetersäure *)	1,2500	—
Chlor	15,7616	16,2541
Brom	0,4063	0,1453
Jod	0,7493	0,0080
Schwefelwasserstoff, frei	0,0405	0,0166
Schwefelwasserstoff, gebunden	0,0822	0,0510
Thonerde und Eisenoxyd	Spuren	Spuren
Kalk	0,8988	0,6289
Magnesia	2,0185	1,3136
Kali	0,7689	0,5089
Natron	10,9033	12,0959
Lithion	Spuren	Spuren
Organische Substanz	0,0085	0,01105

*) Der Gehalt an Salpetersäure ist zufällig in der Quelle Cattani, da das in der kleinen Badeanstalt gelegene Sammelbecken hart an der *pescheria* (Fischmarkt) in einem für Salpeterbildung günstigen Boden liegt.

Nach Gruppirung der Bestandtheile zu Salzen, ergiebt sich die muthmassliche Zusammensetzung:

Für 100 Theile

	Quelle Cattani	*S. Francesco*
Kalk-Bicarbonat	0,0195	0,00805
Schwefelsaurer Kalk	—	0,14513
Schwefelsaures Natron	0,2159	0,18700
Salpetersaures Natron	0,1967	—
Jod-Natrium	0,0884	0,00092
Chlor-Natrium	1,6787	1,98570
Schwefel-Natrium	0,0195	0,01105
Chlor-Calcium	0,1634	—
Brom-Magnesium	0,0467	0,01671
Chlor-Magnesium	0,4552	0,51133
Chlor-Kalium	0,1244	0,17563
Kieselsäure, Sand	0,0634	0,01221
Organische Substanz	0,0085	0,01105
Eisenoxyd, Thonerde, Lithion	Spuren	Spuren
Summe der fixen Bestandtheile, ber.	3,0803	3,06478
„ „ „ „ gef.	3,1504	3,06877

6) Analyse des Meerwassers an der Küste von Spalato.

Das Meerwasser an der Küste von Spalato besitzt eine Dichte = 1,02645 bei einer Wassertemperatur von 24° C. und bei 29° C. Lufttemperatur.

Die von Vierthaler ausgeführte quantitative Analyse (Anz. d. Wien. Akad.) ergab für 1000 Th. Meerwasser:

Schwefelsäure	2,6245
Kohlensäure	0,2823
Kieselsäure	0,1101
Phosphorsäure	Spuren
Chlor	22,2506
Brom	0,3848
Thonerde und Eisenoxyd	0,2367
Kalk	3,7118
Magnesia	2,3657
Kali	0,2065
Natron	13,6626
Ammoniak	0,0135
Organische Substanzen	0,0563
Summe der fixen Bestandtheile, ber.	40,6930
„ „ „ „ gef.	40,4038

Nach Gruppirung der Einzelbestandtheile zu Verbindungen ergiebt sich somit für 1000 Gewichtstheile Meerwasser eine Zusammensetzung von

Brom-Natrium	0,4954
Chlor-Natrium	25,5012
Chlor-Kalium	0,3780
Chlor-Magnesium	5,6176
Chlor-Calcium	3,3536
Kalk-Sulfat	4,4616
Kalk-Bicarbonat	0,4687
Kieselsäure	0,1101
Thonerde und Eisenoxyd	0,2367
Ammoniak	0,0138
Organische Substanzen	0,0563

Um in Erfahrung zu bringen, ob diese Zusammensetzung eine constante sei oder Variationen unterliege, wurde im Laufe einer Periode von 20 Tagen an gleicher Stelle Meerwasser gehoben, Meer- und Lufttemperator berücksichtigt und hierauf im Laboratorium der Chlor- und Schwefelsäuregehalt ermittelt, als wesentliche Factoren in der Salzzusammensetzung des Meerwassers.

Die Untersuchung ergab:

Monat und Tag	Luft-Temper. °C.	Wasser-Temp. °C.	Vorherrschender Wind	Dichte	Chlorgehalt (in 1000 Th. Meerwasser)	Schwefelsäuregehalt (in 1000 Th. Meerwasser)
1. August	29	23	Starker Scirocco	1,02585	24,59	2,617
2. „	27	24	„	1,02634	23,72	2,492
3. „	27	23	„	1,02626	24,19	2,545
4. „	25	23	„	1,02704	24,44	2,506
5. „	27	23	Scirocco	1,02769	23,35	2,607
6. „	25	23	„	1,02715	24,71	2,718
7. „	27	22,5	Starker Scirocco	1,03110	24,88	2,556
8. „	26	23	„	1,02679	24,59	2,514
9. „	28	24	Scirocco	1,02694	23,72	2,742
10. „	28	24	Borino	1,02663	24,05	2,584
11. „	28	24	Scirocco	1,02679	22,64	2,666
12. „	29	24	Borino	1,02645	23,87	2,624
13. „	28	24	Maëstro	1,02701	22,76	2,556
14. „	29	24	„	1,02742	23,26	2,616
15. „	28	24	„	1,02594	24,13	2,540
16. „	28	24	„	1,02585	23,08	2,440

Monat und Tag	Luft-Temper. °C.	Wasser-Temp. °C.	Vorherrschender Wind	Dichte	Chlorgehalt (in 1000 Th. Meerwasser)	Schwefelsäuregehalt (in 1000 Th. Meerwasser)
17. August	29	24	Maëstro	1,02684	23,59	2,477
18. „	28	24	„	1,02614	23,14	2,508
19. „	28	24	„	1,02634	23,24	2,532
20. „	29	25	„	1,02697	24,05	2,569

Es ergiebt sich, dass der Concentrationsgehalt der Salze namentlich von den Wellenströmungen bedingt wird. — Bei hohem Wellenschlag des Scirocco vermehren sich Chlor- und Schwefelsäuregehalt, während der kurze Wellenschlag des Borino oder die fast völlige Wellenruhe bei Maëstro geringere Mengen von Chlor- und Schwefelsäure-Gehalt ergeben. — Es bleibt einer weiteren Untersuchung vorbehalten, ob diese Variationen von Strömungen aus anderen Localitäten abhängen, oder ob der Salzgehalt des Meeres in verschiedenen Tiefen variire.

---

7) Ueber die Oxydation des Amylalkohols

theilt A. Claus folgendes mit (Berichte der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i./Br.).

Reiner bei 132° siedender Amylalkohol war in einen Cylinder gebracht, darunter zunächst eine etwa gleich hohe Schicht Wasser und zuunterst eine etwas höhere Schicht Salpetersäure (von 1,5 spec. Gew.) gegossen. Nachdem das Gemisch etwa 4 Monate lang bei mittlerer Temperatur bedeckt sich selbst überlassen war, hatte sich die obere ölige Schicht vielleicht bis auf ein Viertheil vermindert, der Geruch nach Amylalkohol war verschwunden, dagegen der nach Baldriansäure-Amyläther deutlich wahrzunehmen. Die Masse wurde nun nach Zusatz von mehr Wasser ungefähr zur Hälfte abdestillirt, wobei der Aether mit Wasser, Salpetersäure und etwas (ziemlich wenig) Baldriansäure überging. Der Destillationsrückstand in einer Schaale zur Syrupsconsistenz eingedampft, liess stark salpetersaure Dämpfe, in verhältnissmässig geringem Grade von Baldriansäure begleitet, entweichen. — Aus der Lösung krystallisirte beim Eintrocknen über Schwefelsäure nur Oxalsäure, allerdings mit einer sattgelben Färbung, jedoch offenbar nur durch Spuren einer Substanz gefärbt, an deren Untersuchung nicht zu denken war.

LVIII.

Ueber Darstellung krystallisirter Körper mittelst des Löthrohrs.

Von

G. Rose.

(Nebst einer Steindrucktafel.)

Fortsetzung von Bd. 101, 217.

(Monatsber. d. Berl. Akad. Juli 1867.)

Verhalten der Titansäure gegen Borax. Darstellung von Rutil und amorpher Titansäure.

Berzelius beschreibt das Verhalten der Titansäure gegen Borax folgendermassen*):

Von Borax wird die Titansäure auf Platindraht leicht zu einem farblosen Glase aufgelöst, das geflattert milchweiss wird. Durch einen grössern Zusatz wird es von selbst weiss bei der Abkühlung. Wird das Glas im Reductionsfeuer behandelt, so wird es von einem geringen Zusatze erst gelb, und nachher, wenn die Reduction vollständig ist, bekommt das Glas eine dunkle Amethystfarbe, die besonders bei der Abkühlung zum Vorschein kommt. Das Glas ist durchsichtig und nicht ungleich dem, das durch Manganoxyd im Oxydationsfeuer hervorgebracht wird, geht aber etwas mehr ins Blaue. Setzt man noch mehr Titansäure hinzu und wird das Glas auf Kohle mit gutem Reductionsfeuer behandelt, so wird es dunkelgelb und nimmt beim Erkalten eine so dunkelblaue Färbung an, dass es schwarz und undurchsichtig aussieht. Wird es nachher mit Flattern erhitzt, so wird es lichtblau, aber undurchsichtig und emailähnlich. Die Farbe ist mehr oder minder schön blau und in verschiedenen Versuchen von ungleichem Ton. Die Ursache davon ist, dass das Glas sowohl Titansäure als Titanoxyd enthält; das letztere macht das Glas dunkelblau, und die erste, die nicht zu dieser Farbe beiträgt, macht es durch Flattern emaileweiss, und wenn das

*) Anwendung des Löthrohrs etc. 3. Aufl. S. 93.

Weisse mit dem Dunkelblauen gemengt wird, so erhält man ein Hellblau, dessen Grad von Hellblau ganz auf den relativen Quantitäten von Oxyd und Säure in dem Glase beruht, so dass, wenn sehr wenig Säure darin ist, es schwarz, und wenn sich sehr wenig Oxyd darin findet, es weiss von der flatternden Flamme wird.

Diese Beschreibung und Erklärung der Erscheinungen ist noch etwas zu vervollständigen und zum Theil auch zu berichtigen. Schmelzt man Titansäure mit Borax auf der Kohle in der inneren Flamme, so erhält man je nach geringerem oder stärkerem Zusatz ein lichte gelbbraunes, hellblaues bis schwärzlichblaues Glas. Schon in dem blauen Glas scheiden sich beim Erkalten einzelne nadelförmige Krystalle aus, die man unter dem Mikroskop erkennen kann und *Rutil* sind. Sie stossen oft unter schiefen Winkeln aufeinander und gruppiren sich ganz büschelförmig, was man in dem Glase unter dem Mikroskope deutlich sehen kann. Bei stärkerem Zusatz werden sie grösser, die Oberfläche der Kugel wird beim Erkalten von den hervorragenden Krystallen ganz uneben und erscheint weissgefleckt. Löst man das Glas in heisser Chlorwasserstoffsäure auf, so bleiben die Krystalle zurück, und die Auflösung ist klar und farblos. Schmelzt man dagegen das blaue Glas nur ganz kurze Zeit wieder in der äusseren Flamme, so wird es bläulichweiss, und, wie Berzelius angiebt, undurchsichtig und emailähnlich. Kocht man es nun mit Chlorwasserstoffsäure, so erhält man denselben krystallinischen Rückstand, aber eine ganz trübe bläulichweisse milchige Auflösung. Nach einiger Zeit klärt sich diese und die Krystalle bedecken sich mit einem lockern lichte bläulichweissen Niederschlag, der unter dem Mikroskop als aus lauter kleinen Kügelchen bestehend erscheint und offenbar *amorphe Titansäure* ist. Schmelzt man das trübe gewordene Glas wieder in der innern Flamme, so wird es wieder durchsichtig und bleibt auch so beim Erkalten, und ebenso erscheint auch die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure über dem Rutilrückstand klar und farblos.

Schmelzt man die Titansäure in der äusseren Flamme an der Spitze der blauen, so erhält man im Allgemeinen die-

selben Erscheinungen. Man erhält ein kleines schwach bräunlich, bei stärkerem Zusatz dunkler gefärbtes Glas, das mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, sich auch zu einer klaren Flüssigkeit auflöst, und einen Rückstand hinterlässt, der aus nadelförmigen Krystallen besteht, die, wie die bei der Schmelzung in der inneren Flamme erhaltenen, die Form des Rutils haben, aber doch bei weitem nicht so deutlich sind, wie diese. Bringt man das in der Spitze der blauen Flamme erhaltene Glas in die Flammenspitze, so wird es schnell schneeweis und undurchsichtig, was wiederum von der Bildung von amorpher Titansäure herrührt, wie die Behandlung mit heisser Chlorwasserstoffsäure, und die Betrachtung des Rückstandes unter dem Mikroskop lehrt. In der äusseren Flamme an der Spitze der blauen Flamme erhitzt, wird das Glas ebenfalls wieder durchsichtig und bleibt dann auch so beim Erkalten.

Borax löst also in der innern Flamme mit Titansäure geschmolzen, eine verhältnissmässig grosse Menge derselben auf, scheidet aber beim Erkalten einen Theil davon und zwar den, welchen er in der Kälte nicht aufgelöst erhalten kann, wieder in Krystallen ab, die Rutil sind; in der äussern Flamme, bei geringer Hitze wieder umgeschmolzen, scheidet sich nun auch der aufgelöst gebliebene Theil oder nur ein Theil davon als amorphe Masse aus und macht das Glas schnell ganz undurchsichtig. Dadurch unterscheidet sich das Verhalten der Titansäure gegen Borax ganz bestimmt von dem mit Phosphorsalz, hier scheiden sich beim Erkalten stets Krystalle aus, aber das Undurchsichtigwerden des Glases tritt auch nie so plötzlich ein, wie diess beim Boraxglase stets der Fall ist*).

*) Das plötzliche Undurchsichtigwerden einer vor dem Löthrohr in der innern Flamme mit Borax oder in gewissen Fällen auch mit Phosphorsalz geschmolzenen Masse nach einer bestimmten Sättigung, wenn man sie in der äusseren Flamme umschmelzt, oder durch Flattern erhitzt, wie sich Berzelius dieses Ausdrucks bedient, scheint immer von der Ausscheidung einer amorphen Substanz herzurühren. Oft geschieht diess schon beim blossen Erkalten der geschmolzenen Masse, wie z. B. wenn man ein Kupfersalz in der innern Flamme geschmolzen hat. Das Glas ist, wenn man das Kupferoxydul reducirt hat, so lange es heiss ist, ganz wasserhell, wird aber beim Erkalten plötzlich ziegel-

Die Krystalle, welche man erhält, wenn man Titansäure in der inneren Flamme mit Borax schmelzt, können eine relativ bedeutende Grösse annehmen, zumal wenn man eine etwas grosse Boraxkugel mit einer grössern Menge Titansäure längere Zeit in Fluss erhält. Sie sind lange quadratische Prismen, mit abgestumpften Seitenkanten; an den Enden sind sie gewöhnlich verbrochen, selten regelmässig begrenzt, doch sieht man zuweilen eine vierflächige Zuspitzung, öfter noch eine Zuschärfung mit schieflaufender Endkante, indem von den vier Flächen der Zuspitzung nur zwei benachbarte geblieben sind. In Fig. 1 sind einzelne dieser Fälle gezeichnet. Nicht selten sind aber die Krystalle mit ihren Enden regelmässig mit einander verbunden, und bilden dann die knieförmigen Zwillingkrystalle, die den Rutil auszeichnen. Die Krystalle, die zur Zwillingsebene die Fläche des ersten stumpfern Octaëders haben, stossen mit ihren Hauptaxen unter einem Winkel von 114° 25′ zusammen. Bei ihrer Grösse kann man sich durch ein neben die Krystalle gehaltenes Kartenblatt, auf welchem man den Winkel ausgeschnitten, und welchem man eine mit den Krystallen übereinstimmende Lage

roth und undurchsichtig. Hierbei scheidet sich ein Theil Kupferoxydul in fester Form aus; löst man aber nun das Glas in heissem Wasser auf, so erhält man eine trübe Auflösung, aus der sich ein Niederschlag absetzt, der unter dem Mikroskop lauter kleine Kügelchen zeigt, also amorphes Kupferoxydul ist. Mein Bruder erklärte schon früher das plötzliche Undurchsichtigwerden der vor dem Löthrohr mit Flüssen geschmolzenen Körper beim Erkalten durch Abscheidung eines festen Körpers (vergl. Pogg. Ann. von 1847, 72, 556); dieser abgeschiedene Körper wird hierdurch nun noch bestimmter als eine amorphe Masse bezeichnet. Mein Bruder erklärte auf diese Weise auch die rothe Färbung des Gold- und Kupferglases durch Anwärmen des farblosen Glases, doch bleibt in diesem Fall das rothgewordene Glas durchsichtig, und man kann auch mit dem Mikroskop keine ausgeschiedenen festen Theile erkennen. Auf eine gleiche Weise wird auch die sehr verdünnte Goldauflösung, wenn man sie mit einer verdünnten Auflösung von Eisenvitriol versetzt, bläulichweiss, und entfärbt sich erst nach einiger Zeit, wenn das abgeschiedene Gold sich niedergeschlagen hat. Mein Bruder erklärt diess durch die geringe Menge des ausgeschiedenen festen Körpers, doch ist es immer bemerkenswerth, dass man mit dem Mikroskop auch nicht die geringste Spur eines solchen festen Körpers erkennen kann.

gegeben hat, wenn man das Kartenblatt mit dem einem Auge betrachtet, während man mit dem andern einen bestimmten Krystall durch das Mikroskop sieht, überzeugen, dass die Winkel des Kartenblatts und der Krystalle übereinstimmen, und dass die Krystalle also Rutil sind, noch besser zeigt es die wirkliche Messung. An den zweiten Krystall des Zwillings legt sich nach demselben Gesetze ein dritter, an den dritten ein vierter; die einzelnen Krystalle setzen oft jenseits der Zwillingsebene weiter fort und wachsen durcheinander, und so können hier eine grosse Menge Verschiedenheiten vorkommen, von denen ich in den Fig. 2—4 mehrere nach der Natur gezeichnet habe. Fig. 2 stellt eine Verbindnng von 2 Individuen vor, von denen das eine nach einiger Zeit mit halber Dicke weiter fortgewachsen ist. Fig. 3 ist eine Verbindung von 3 Individuen, die Axe des dritten ist gegen die des zweiten ebenfalls unter einem Winkel von 114° 25′ geneigt, während sie mit der des ersten einen Winkel von 131° 10′ macht. Fig. 4 ist dieselbe Gruppirung, doch ist hier der erste Krystall jenseits der Zwillingsebene fortgewachsen.

Eine etwas andere, gewissermässen noch vollkommenere Form erhalten die Krystalle, wenn man statt des blossen Borax ein Gemenge von Rorax und Phosphorsalz nimmt. Ich habe dazu Borax und Phosphorsalz, jede Substanz erst für sich allein und dann zwei ungefähr gleich grosse Kugeln von Borax und Phosphorsalz zusammengeschmelzt, und nun mit Titansäure in der innern Flamme erhitzt. Die Krystalle, die sich nun bildeten, waren nicht so lang prismatisch, aber regelmässig an den Enden begrenzt, und theils einfache, theils Zwillingskrystalle. In den Fig. 5—13 habe ich auch einzelne dieser Krystalle, aber auch hier immer bestimmt beobachtete Fälle gezeichnet. Fig. 5 und 6 sind einfache Krystalle, sehr regelmässig an den Enden begrenzt, 7 ist ein knieförmiger Zwilling, 8 ein eben solcher, parallel einer Endkante, die der Zwillingsebene parallel ist, verlängert, 9 ebenfalls ein solcher, bei welchem aber das eine Individuum jenseits der Zwillingsebene fortgewachsen ist, 10 und 11 sind knieförmige Zwillingskrystalle, bei deren Individuen von den vier Flächen der Zuspitzung des Endes nur die Hälfte geblieben ist, bei 10 sind

die Flächen geblieben, die an der der Zwillingsebene parallelen Endkante liegen, bei 11 die, welche an der dieser gegenüberliegenden Kante liegen, Fig. 12 ist ein herzförmiger Zwilling, dessen Individuen mit einer auf der Zwillingsebene senkrechten Fläche verbunden sind, und Fig. 13 ist ein Zwilling mit durcheinander gewachsenen Individuen, die an den Enden wiederum nur mit der Hälfte der Zuspitzungsflächen begrenzt sind. — Ausser diesen grössern Krystallen finden sich immer noch eine Menge kleinere, in diesem Falle wie bei den vorher beschriebenen prismatischen Krystallen.

Verhalten des Eisenoxyds und Eisenoxydoxyduls gegen Borax. Darstellung von krystallisirtem Eisenglanz und Magneteisenerz.

Schmelzt man titanfreies Eisenoxyd, z. B. feingeriebenen Eisenglanz von Elba oder titanfreies Magneteisenerz mit Borax, in der äusseren Flamme und setzt man von dem Eisenerz so viel hinzu, dass das Glas ganz dunkel schwärzlichgrün gefärbt erscheint und beim Erkalten keine glatte und glänzende, sondern eine mehr oder weniger matte krystallinische Oberfläche erhält, löst man dann dasselbe in heisser Salpetersäure auf, so erhält man einen Rückstand von krystallisirtem Eisenoxyd in tafelartigen Krystallen, die in den dünnern Individuen gelblichroth und durchsichtig, gewöhnlich aber schon etwas dicker und dadurch schwarz und undurchsichtig und nur an den Rändern mit rothem Licht schwach durchscheinend sind. Die tafelförmigen Krystalle sind sechsseitig, selten dreiseitig, häufig rhombisch, wenn bei den sechsseitigen Tafeln zwei gegenüberliegende Randflächen kleiner geworden sind, oder ganz fehlen, oder länglich sechsseitig, wenn zwei gegenüberliegende Seiten grösser geworden sind (Fig. 1—4). Solche langgezogene Sechsecke stossen nicht selten unter Winkeln von 120° aufeinander (Fig. 5), gruppiren sich auch in paralleler Stellung aneinander, gewissermassen nur ein unregelmässig ausgebildetes Individuum bildend (Fig. 6—8). Häufiger noch sind sie auf eine Weise verbunden, die Werner regelmässig baumförmig nannte, und die gewöhnlich nur bei den Mineralien des regulären Systems vorkommt, wie z. B. so

ausgezeichnet beim gediegenen Kupfer*). Sie entsteht hier dadurch, dass nach dem im regulären Krystallisationssystem gewöhnlichen Gesetz verbundene Zwillinge in paralleler Stellung nach drei Richtungen zusammengehäuft sind, welche unter Winkeln von 60 und 120° aufeinander stossen, und den 3 Diagonalen der Hexaëderflächen entsprechen, die in der Zwillingsebene (einer Octaëderfläche) liegen. Bei hexagonalen Krystallen ist diese Art der Gruppirung seltener, doch kommt sie bei dem Schnee vor, wo nur die Form der Individuen nicht näher auszumachen ist. Es ist aber wahrscheinlich, dass die Krystalle auch hier, wie nun auch beim Eisenoxydul, Zwillinge sind, weil nur dadurch Gruppirung in einer Ebene erklärt werden kann. Die Zwillinge würden dann zur Zwillingsebene die Basis des Rhomboëders haben. Die Zwillinge sind nun beim Eisenoxyd in paralleler Stellung nach einer geraden Linie aneinander gruppirt; auf diese Richtung, die gewissermassen den Stamm der baumartigen Zusammenhäufung abgiebt, stossen zu beiden Seiten Reihen von Zwillingen unter Winkeln von 60°. Diese Reihen nehmen aber oft nach kurzer Zeit eine entgegengesetzte Richtung, zuweilen selbst die des Stammes an, und wechseln auf diese Weise vielfach miteinander. Ich habe in der Fig. 9—12 einige dieser Gruppirungen nach der Natur gezeichnet, um eine Vorstellung davon zu geben, doch zeigt sich eine jede verschieden. Zuweilen ist sie in der That ausgezeichnet regelmässig wie in Fig. 9, ganz manchen Bildungen der Schneesterne entsprechend. Diese Gruppen sind oft recht gross und übertreffen an Grösse gewöhnlich bedeutend die einfachen Krystalle; sie sind ferner stets roth und durchsichtig, was ihre Untersuchung sehr erleichtert. Es ist auffallend, dass diese Art der Gruppirung, die sich so häufig bei der Darstellung des Eisenoxyds mittelst der Löthrors bildet, gar nicht bei dem Eisenglanz beobachtet ist, der in der Natur vorkommt, auch wo er so dünn tafelartig ist und roth erscheint, wie bei dem sogenannten Eisenrahm oder den dünnen Täfelchen, die in dem Carnallit oder Steinsalz von Stassfurt, dem Gyps von Lü-

*) Vergl. meine Reise nach dem Ural etc. Bd. 1, S. 401.

neburg oder dem Feldspath und Oligoklas (dem sogenannten Sonnenstein) u. s. w. eingewachsen sind.

Schmelzt man Eisenoxyd oder Eisenoxydoxydul mit Borax in der innern Flamme, so erhält man ein olivengrünes Glas, das bei stärkerem Zusatz schwärzlichgrün, aber heiss zusammengedrückt oder erkaltet und zerschlagen in dünnen Splittern unter dem Mikroskop betrachtet, immer noch olivengrün erscheint. Setzt man so viel hinzu, dass die Oberfläche der Kugel beim Erkalten nicht mehr glatt und glänzend bleibt, sondern mehr oder weniger matt und krystallinisch wird, löst man sie dann in heisser Salpetersäure auf, so erhält man einen Rückstand, der vorzugsweise aus krystallisirtem Eisenoxydoxydul besteht. Er erscheint grösstentheils in ganz schwarzen undurchsichtigen Krystallen, die nur selten so dünn angetroffen werden, dass sie mit olivengrünem Lichte durchscheinend sind. Dieser Umstand erschwert sehr ihre richtige Bestimmung, indem man nun nur aus ihren Umrissen auf ihre Form schliessen kann. Indessen kommen sie fast stets zusammengruppirt vor, und aus der Art, wie diess geschieht, verbunden mit dem, was die Umrisse und die Beobachtung im reflectirten Lichte lehrt, wodurch einzelne Flächen oft beleuchtet erscheinen und ihrer Gestalt nach erkannt werden können, ergiebt sich, dass die Krystalle Octaëder sind, was auch die gewöhnliche Form der in der Natur vorkommenden eingewachsenen Krystalle des Eisenoxydoxyduls ist.

Diese Aneinanderreihungen, die ebenso, wie bei den vor dem Löthrohr dargestellten Eisenoxydkrystallen, bei den in der Natur vorkommenden Krystallen nicht bekannt sind, kommen nach verschiedenen Gesetzen gebildet vor und sind recht merkwürdig. Die Krystalle erscheinen theils als Quadrate, theils als Rhomben von 109° 28′. Die Quadrate sind in paralleler Stellung nach einer oder nach beiden Diagonalen, oder nach einer oder nach zwei Seiten oder zum Theil nach einer Diagonale, zum Theil nach einer Seite aneinander gereiht (vergl. Fig. 1—9). Die Rhomben sind in paralleler Stellung nach der kurzen Diagonale oder nach einer Reihe aneinander gereiht (Fig. 10—16). Die Quadrate sind also Octaëder, die mit einer der 3 rechtwinkligen Axen

(Eckenaxen) vertical stehen (also in der horizontalen Projection als Quadrate erscheinen), und nun in paralleler Stellung theils nach einer der beiden andern rechtwinkligen Axen, oder nach beiden andern, theils nach einer der horizontalen Kanten aneinander gereiht sind. Die Rhomben sind Octaëder, die mit einer Kantenaxe vertical stehen (also in der horizontalen Projection als Rhomben von 109° 28′ erscheinend) und nun in paralleler Stellung nach einer der horizontal liegenden Höhenlinien der Octaëderflächen aneinander gereiht sind*) Die erste Art der Gruppirung kommt, wenn auch nicht bei dem in der Natur vorkommenden Magneteisenerz, doch bei andern Substanzen des regulären Systems, Speiskobalt, Silber, Silberglanz und namentlich bei vielen durch Schmelzung dargestellten Substanzen, wie bei dem künstlichen Eisen, Kupfer, Gold, Nickel u. s. w. vor**). Die Aneinanderreihung nach einer Kante des Octaëders ist dem mittelst des Löthrohrs dargestellten Eisenoxydul eigenthümlich. Reihen so aneinander gruppirter Krystalle liegen oft in paralleler Lage dicht nebeneinander, wie in Fig. 9, was der Gruppirung ein kammförmiges Ansehen giebt und sehr häufig vorkommt.

Die zweite Art der Gruppirung ist mir bei keinen andern Krystallen des regulären Systems bekannt. Betrachtet man die Rhomben im reflectirten Lichte, so erscheinen einzelne

*) In Fig. 20 und 21 sind beide Arten der Gruppirung schematisch dargestellt. In Fig. 20 stehen die Octaëder mit einer Eckenaxe vertical, und sind theils nach einer Linie ab, die einer horizontalen Eckenaxe entspricht, theils nach einer Linie cd, die einer horizontalen Kante entspricht, gereiht; in Fig. 21 stehen die Octaëder mit 2 Kanten vertical, und sind theils nach einer Linie ef, die einer horizontalen Kante entspricht, theils nach einer Linie gh, die einer horizontal liegenden Höhenlinie der vertical stehenden Octaëderflächen entspricht, gereiht. Die diesseits und jenseits der Linie gh gelegenen Octaëder stehen untereinander in Zwillingsstellung.

**) Werner bezeichnet diese Art der Gruppirung der Krystalle mit dem Namen der gestrickten. Dass die Krystalle hier nur nach 2 Eckenaxen gruppirt sind, und nicht nach dreien, wie bei den gestrickten Gestalten Werner's stets der Fall ist, kommt wohl nur daher, dass die Gruppirungen bei der Auflösung des Boraxglases, worin sie eingeschlossen waren, zerbrachen, und nur die Aneinanderreihungen nach 2 Richtungen sich erhielten.

günstig gelegene in 2 dreiseitige Flächen getheilt, von denen die beleuchteten stark metallisch glänzen und stahlgrau sind. Die Gruppe Fig. 12 lag einmal so günstig unter dem Mikroskop, dass die abwechselnden Reihen mit grünem Lichte durchscheinend erscheinen. Auch hier kommen kammförmige Gruppirungen vor, indem Reihen von Octaëdern nach einer horizontal liegenden Höhenlinie der Octaëderflächen gruppirt, in paralleler Stellung dicht nebeneinander liegen, wie in Fig. 18. Häufiger noch kommt eine Gruppirung vor, wie sie in Fig. 16 dargestellt ist. Zwei Octaëder liegen bei dieser zweiten Art der Gruppirung mit einer Fläche in paralleler Stellung aneinander, nicht selten finden sie sich aber auch in Zwillingsstellung, wie bei den zwei einzelnen Octaëdern in Fig. 17, und wie diess auch bei den kammförmig gruppirten Reihen Fig. 18 stattfindet. In Fig. 19 sind die Octaëder mit einer auf der Zwillingsebene rechtwinklig stehenden Fläche verbunden.

Bemerkenswerth ist es, dass sich diese zwei ganz verschiedene Arten der Gruppirung bei einer und derselben Schmelzung bilden. Was sonst unter denselben Verhältnissen gebildet wird, pflegt immer gleich zu sein. Ob diess daher kommt, dass die Schmelzungen öfter mehrmals wiederholt wurden, oder aus einer andern Ursache, muss ich dahingestellt sein lassen.

Neben den Krystallen von Eisenoxydoxydul kommen aber zuweilen noch andere von Eisenoxyd vor, die bei ihrer rothen Farbe und Durchscheinenheit einen grellen Abstich neben den schwarzen undurchsichtigen Krystallen des Eisenoxydoxyduls bilden. Ein solches Gemenge kommt auch bei den Krystallen vor, die man bei der Schmelzung in der äussern Flamme erhält, wenn auch hier stets die Eisenoxydkrystalle, wie in der innern Flamme, die Eisenoxydoxydulkrystalle überwiegen. Am reinsten fand ich stets die Krystalle, wenn ich Eisenoxyd mit Borax in der äussern Flamme und Eisenoxydoxydul in der innern Flamme schmolz. Wenn die Eisenoxydkrystalle roth sind, so ist an eine Verwechslung nicht zu denken, wenn sie aber dicker und in Folge dessen schwarz sind, muss man sich vor Verwechslungen hüten, da

die Eisenoxydkrystalle, wenn sie Rhomboëder in Combination mit der Basis sind, eine Form annehmen, die der der Octaëder ganz ähnlich ist. Die schwarzen Eisenoxydkrystalle sind aber bei Hebung des Focus an den Rändern immer etwas röthlich durchscheinend und daran zu erkennen.

Verhalten des Titaneisenerzes gegen Borax und Darstellung von krystallisirtem Titaneisenerz und titanhaltigem Magneteisenerz.

Schmelzt man Titaneisenerz (z. B. vom Ilmengebirge) mit Borax in der innern Flamme, so erhält man bei starkem Zusatz ein dunkelgefärbtes Glas, das unzusammengedrückt blaugrau, zusammengedrückt braun und noch durchsichtig ist, und unter dem Mikroskop betrachtet kleine schwarze sternförmige Krystalle eingeschlossen enthält. Bei noch grösserm Zusatz wird das Glas auch zusammengedrückt ganz undurchsichtig und blau; die Oberfläche bleibt beim Erkalten noch glänzend, wird aber körnig. In Salpetersäure aufgelöst, bleibt ein Rückstand von Krystallen von Titaneisenerz, welche die Form von regulären sechsseitigen Tafeln haben, die aber fast stets in die Länge gezogen, und zu dreien Zwillingsartig durchwachsen sind, so dass immer je zwei eine Seitenfläche der Tafeln in gleicher, die benachbarte in entgegengesetzter Richtung haben, eine Zwillingsverwachsung, die bei dem natürlichen Titaneisenerz noch nicht bekannt ist, aber bei dem Eisenglanze vorkommt, wenngleich auch hier nicht bei den Krystallen, die durch Vorherrschen der Basis tafelförmig geworden sind, sondern bei denen, wo die Rhomboëderflächen vorherrschen, wie bei den Krystallen von Altenberg in Sachsen. Die Durchwachsung geschieht mehr oder weniger regelmässig, ich habe von der grossen Menge von Verschiedenheiten in den Fig. 1—4 einzelne Fälle, die ich beobachtet habe, gezeichnet. In Fig. 1 ist die Verwachsung sehr regelmässig; in Fig. 2 sind nur zwei Krystalle durcheinandergewachsen. Nicht selten kommen diese Zwillingskrystalle mit andern Zwillingskrystallen nach einem neuen Gesetze verbunden vor, das in den Fig. 5, 6, 7 dargestellt ist, wonach immer eine sechsseitige Tafel der einen Gruppe mit

einer ihrer Seiten rechtwinklig auf einer Seite einer sechsseitigen Tafel der andern Gruppe steht. Ich habe die Gruppirung zu oft beobachtet, um sie für zufällig halten zu können.

Ausser diesen hexagonal gebildeten Krystallen kommen aber auch andere reguläre vor, die die Form des Magneteisenerzes haben, und also wohl titanhaltiges Magneteisenerz sind. Sie kommen aber auch hier, wie bei der Schmelzung des Eisenoxyds mit Borax stets zusammengruppirt vor, zwar besonders nach den Eckenaxen des Octaëders, und wie in den Fig. 1—3 dargestellt ist, doch auch nach einer Höhenlinie einer Octaëderfläche. Welchem Umstande es zuzuschreiben ist, dass sich diese Krystalle bilden, kann ich nicht angeben, sie kommen bei manchen Schmelzungen gar nicht vor, und sind immer gegen die Krystalle, die die Form des Eisenoxyds haben, in untergeordneter Menge vorhanden. Man sollte eigentlich erwarten, dass sie sich allein bilden müssten.

Unter diesen Krystallen finden sich in der Regel noch durchsichtige wasserhelle Rutilkrystalle; sie sind meistentheils nur klein und in geringer Menge vorhanden, und sitzen dann auf den andern schwarzen undurchsichtigen Krystallen; doch habe ich auch Schmelzungen gemacht, wo die kleinen nadelförmigen Rutilkrystalle sich fast nur allein fanden; in andern Fällen erschienen aber auch die Rutilkrystalle lang prismatisch und auch knieförmig verbunden, und neben diesen mehrere einzelne schwarze hexagonale sehr regelmässig gebildete Drillingskrystalle. Auch hier kann ich nicht die Ursache angeben, weshalb sich die Rutilkrystalle vorzugsweise oder in geringerer Menge bilden. Eine mehrmals wiederholte Schmelzung scheint nicht die Form der sich bildenden Krystalle zu ändern. Ich habe wenigstens einmal das mit Titaneisenerz in der innern Flamme geschmolzene Boraxglas zerschlagen, die eine Hälfte in Salpetersäure aufgelöst und die andere Hälfte fünfmal wieder geschmolzen und dann erst aufgelöst, in dem Rückstande der ersten sowie der zweiten Auflösung aber dieselben hexagonalen Drillingskrystalle erhalten, die man überhaupt am gewöhnlichsten erhält.

Verschieden von den beschriebenen sind die Formen, die man beim Schmelzen des Titaneisens in der äussern Flamme

an der Spitze der blauen erhält. Die Krystalle, die beim Auflösen des dunkeln schwarzen Glases zurückbleiben, haben die Form von langgezogenen rhomboidischen Tafeln, und eine mehr oder weniger dunkle olivengrüne Farbe. Sie ähneln manchmal gewissen Formen des Rutils, doch habe ich nie die knieförmigen Durchwachsungen gesehen, wohl aber Durchwachsungen von 3 oder 4 Krystallen. Auch kommen regelmässig baumförmige Gruppirungen vor, die auch beim Rutil nicht bekannt sind, und mit den Formen des Eisenglanzes übereinstimmen, mit denen aber sonst die Form der einfachen Krystalle keine Aehnlichkeit hat. Die Krystalle müssen noch weiter untersucht werden.

Darstellung des Rutils durch Schmelzung der Titansäure und des Titaneisenerzes mit Phosphorsalz.

Die Producte der Schmelzung der Titansäure mit Borax unterscheiden, sich nach dem Angegebenen von der mit Phosphorsalz auf das bestimmteste dadurch, dass man im erstern Falle Krystalle von Titansäure in der Form des Rutils, im letztern Falle in der Form des Anatas erhält. Indessen hat Ebelmen durch Schmelzung der Titansäure mit Phosphorsalz im Platintiegel und im Feuer des Porzellanofens ebenfalls Krystalle von Rutil erhalten*); die Schmelzung der Titansäure mit Borax vor dem Löthrohr bewirkt also dasselbe wie die Schmelzung der Titansäure mit Phosphorsalz im Feuer des Porzellanofens, und da man in diesem eine viel grössere Hitze erhalten kann, wie vor dem Löthrohr, so könnte man schliessen, dass bei der Schmelzung mit Borax eine grössere Hitze entsteht, als bei der Schmelzung mit Phosphorsalz. Da nun mein Bruder früher gezeigt hat, dass für die Bildung der Titansäure in den verschiedenen Formen die Dauer der Hitze von Wichtigkeit ist**), und in manchen Fällen eine geringere Hitze in längerer Zeit dasselbe bewirken kann, wie grössere Hitze in kürzerer Zeit***), so war zu untersuchen, ob man nicht

*) Vergl. meine frühere Abhandlung S. 145; dies. Journ.

) Vergl. Pogg. Ann. von 1844, **61, 525.

***) Dass diess bei der Titansäure nicht in allen Fällen statt findet, zeigt der oben (dies. Journ. **101**, 218) angeführte Versuch.

auch durch Schmelzung der Titansäure mit Phosphorsalz vor dem Löthrohr Krystalle von Rutil erhalten könnte, wenn man das Phosphorsalz längere Zeit schmelzte. Es wurde daher Phosphorsalz mit einem starken Zusatz von Titansäure in der innern Flamme, in welcher die stärkste Hitze hervorgebracht werden kann, längere Zeit und mehrmals hintereinander geschmolzen; die Kugel war dunkelviolblau, hatte eine glänzende Oberfläche und beim Erkalten traten kleine weisse Krystalle aus derselben hervor, die sie uneben machten. In verdünnter heisser Chlorwasserstoffsäure blieb ein Rückstand von Anataskrystallen, die aber zum grossen Theil undurchsichtig waren und unter dem Mikroskop schwarz erschienen, die kleineren fast sämmtlich, die grösseren waren nur im Innern schwarz und äusserlich noch wasserhell, sie enthielten einen innern schwarzen scharf begrenzten Krystall, der von einem wasserhellen in paralleler Stellung umgeben war. In andern Versuchen waren die Anataskrystalle fast sämmtlich unter dem Mikroskop schwarz geworden, wenige hatten noch ihre quadratische Form erhalten, die meisten waren in ein schwarzes unregelmässig begränztes Haufwerk von körnigen Krystallen verwandelt.

Noch deutlicher waren die Erscheinungen, wenn Titaneisenerz (Ilmenit) in der innern Flamme mit Phosphorsalz mehrere Male längere Zeit geschmolzen wurde. Der zuerst ausgeschiedene Anatas wurde dadurch in kleine körnige schwarze unregelmässig begrenzte Massen verwandelt, die aber mit lauter kleinen prismatischen durchsichtigen Krystallen, die zum Theil deutlich die Form des Rutils erkennen liessen, besetzt waren. Die kleinen prismatischen Krystalle erscheinen dann auch einzeln zwischen den schwarzen Massen, sie nehmen hier schon eine ganz merkliche Grösse an, ganz von dem Ansehen der in dem Borax gebildeten Krystalle, sind auch knieförmig verbunden und haben so alle Eigenschaften des Rutils*) Undeutlicher sieht man auch diese Rutilkry-

*) Hiernach ist das in der Anmerkung S. 138 l. c. Gesagte zu berichtigen. Es geht daraus hervor, dass das Undurchsichtig- und Schwarzwerden der Anataskrystalle nicht durch das Kochen mit Chlorwasserstoffsäure, sondern durch eine anhaltende höhere Temperatur entsteht,

stalle bei dem Schmelzen der reinen Titansäure mit Phosphorsäure.

Es ergiebt sich also hieraus, dass unter Umständen auch vor dem Löthrohr durch Schmelzung der Titansäure mit Phosphorsäure Rutil dargestellt werden kann. In der äusseren Flamme habe ich diese Umänderung nicht hervorbringen können, die Hitze scheint hier dazu doch nicht gross genug zu sein.

IXL.

Fortgesetzte Bemerkungen zu Marignac's Untersuchungen über Niobium und Ilmenium.

Von

R. Hermann.

Marignac sagt in dies. Journ. **101**, 464:

1) Dass nach seinen Versuchen die rohe Säure des Aeschynits ein spec. Gew. von 4,265 gehabt habe und dass sie beim Kochen mit Salzsäure und Zinn eine blaue Lösung gegeben hätte.

2) Dass er bei ähnlichen Versuchen mit anderen Proben niemals eine Reaction erhalten habe, welche ich als charakteristisch für das Ilmenium angegeben hätte, nämlich eine *braune* Färbung der Flüssigkeit.

3) Dass die von mir beschriebenen Fluorsalze des Ilmeniums Gemenge wären von Fluorsalzen des Titans und Niobiums.

Hierzu habe ich folgendes zu bemerken:

Ad 1. Wenn Marignac fand, dass die rohe Säure des Aeschynits ein spec. Gew. von 4,265 hatte und dass sie beim Kochen mit Salzsäure und Zinn eine blaue Lösung gab, so kann diess nicht als eine *Widerlegung*, sondern als eine *Bestätigung* meiner Angaben betrachtet werden; denn ich hatte gefunden, dass die rohe Säure des Aeschynits ein spec. Gew.

---

und nicht darin besteht, dass der Anatas sich in amorphe Titansäure, sondern in Rutil umändert.

hatte, welches bei verschiedenen Proben zwischen den Zahlen 3,95 und 4,20 schwankte. Eine Säure mit dem spec. Gew. von 4,10 enthielt noch 13 p.C. niobige Säure und gab desshalb beim Erhitzen mit Salzsäure und Zinn eine blaue Lösung. Da nun das spec. Gew. der Titansäure 4,2—4,3 beträgt, so kann eine Beimengung von Titansäure das spec. Gew. einer Aeschynit-Säure von 4,265 nicht wesentlich ändern. Marignac hat also ebenso wie ich gefunden, dass das spec. Gew. der Säure des Aeschynits viel niedriger ist, als das der reinen niobigen Säure, welches nach einer neuen Bestimmung mit ganz reiner aus Fluorid abgeschiedenen Säure 4,857 betrug. Eine Aeschynit-Säure mit dem spec. Gew. von 4,265 wird noch gegen 30 p.C. niobige Säure enthalten, deren höheres spec. Gew. abgezogen werden muss und so folgt auch aus Marignac's Versuchen, dass die ilmenige Ilmensäure (Ïl) ein spec. Gew. haben wird, welches in der Nähe der Zahl 4,0 liegen muss, also der Zahl sehr nahe kommt, die ich für ilmenige Ilmensäure, die aus Kalium-Ilmenfluorid dargestellt worden war, gefunden hatte, nämlich 3,96.

Aber warum ist Marignac bei der Untersuchung der Säure des Aeschynits auf halbem Wege stehen geblieben und wesshalb hat er nicht versucht, die von mir untersuchten Ilmenfluoride ebenfalls darzustellen? Marignac würde dabei zu richtigeren Ansichten gekommen sein.

Ad 2. Wenn Marignac beim Kochen von Säuren, die offenbar Ilmenium enthielten mit Salzsäure und Zinn, *niemals braune* Lösungen erhielt, so beweist diess, dass er dabei *schwache* Salzsäure anwandte, während diese Versuche Anwendung von starker Salzsäure erfordern. Um in dieser Hinsicht weiteren Irrthümern vorzubeugen, werde ich das Verfahren, welches ich anwende, nochmals genau angeben.

4 Gran der Säuren schmelze man mit Kalihydrat, löse in Wasser, fälle mit Salzsäure und Ammoniak, sammle das Hydrat auf einem Filter und lasse abtropfen. Das noch nasse Hydrat bringe man in einen kleinen Glaskolben, füge $^1/_2$ Unze Salzsäure von 1,19 spec. Gew. hinzu und schüttele gut durcheinander. Dabei bildet sich eine trübe Flüssigkeit, weil die Chloride nur sehr wenig von concentrirter kalter Salzsäure

gelöst werden. Jetzt setze man zu diesem Gemenge 10 Gran Zinnfolie und erwärme so lange, bis das Zinn grösstentheils gelöst ist, was sehr schnell erfolgt und kaum einige Minuten erfordert. Zuletzt giesse man in den Kolben eine Unze Wasser und filtrire.

Hierbei zeigen sich folgende Erscheinungen:

Bei Anwendung der Säuren des Ilmeniums nimmt das ungelöste Chlorid durch Einwirkung des Zinns eine *braune* Farbe an. Nach Zusatz von Wasser entsteht eine klare *dunkelbraune* Lösung, die auch braun gefärbt durchs Filter geht und beim Aussetzen an die Luft nach und nach heller wird.

Bei Anwendung von *reiner* niobiger Säure nimmt das ungelöste Chlorid durch Einwirkung des Zinns eine dunkelblaue Farbe an. Nach Zusatz von Wasser entsteht eine dunkelblaue Lösung, die auch so gefärbt durchs Filter geht. Beim Aussetzen an die Luft wird die Farbe dieser Lösung nach und nach heller. Dabei findet folgender Farbenwechsel statt: die Flüssigkeit wird aus dunkelblau hellblau und zuletzt farblos.

Hat man dagegen Gemenge von Säuren des Ilmeniums und Niobiums unter Händen, so färben sich die ungelösten Chloride unter Einwirkung des Zinns blau und nach Zusatz von Wasser erhält man eine blaue Lösung, die aber sich an der Luft rasch verändert und durch grün in braun übergeht.

Auf diese Weise lässt sich leicht erkennen, ob man reine Säuren des Niobiums und Ilmeniums oder Gemenge dieser Säuren vor sich hat. Ich habe bei diesen Versuchen gefunden, dass die Mineralien, aus denen man reine niobige Säure darstellen kann, in der Natur nur selten vorkommen und das bisher kein Chemiker *reine* Niobsäure unter Händen hatte. Eine solche Säure ist ausser ihrem charakteristischen Verhalten gegen Salzsäure und Zinn auch noch dadurch ausgezeichnet, dass sie vor dem Löthrohre mit Phosphorsalz in der innern Flamme geschmolzen ein rein blaues Glas giebt, während Säuren, welchen Ilmenium beigemengt ist, braune Gläser geben.

Ad 3. Marignac ist der Ansicht, dass meine Ilmen-

fluoride nichts weiter wären als Gemenge von Titan- und Niobfluorid!

Diess würde voraussetzen, dass ich nicht im Stande wäre in einem solchen Gemenge Titansäure nachzuweisen. Ich halte es desshalb für überflüssig, diesen Satz zu discutiren.

Dagegen macht Marignac einige andere Bemerkungen von praktischer Bedeutung, gegen die ich mich zu vertheidigen habe. Er sagt nämlich:

a) dass meine Bestimmung des Wasser-Gehalts der Ilmenfluoride ungenau sei, weil sie beim Erhitzen ausser Wasser auch Flusssäure verlören;

b) dass meine Analysen der Ilmenfluoride schlecht mit meinen Formeln übereinstimmen.

Ad a. Es ist mir sehr wohl bekannt, dass die von mir untersuchten Fluoride beim Erhitzen ausser Wasser auch noch eine geringe Menge Flusssäure verlieren. Aber diese Menge ist sehr gering und beträgt in den meisten Fällen weniger als $^1/_2$ p.C., selten und nur bei zu raschem Erhitzen 1 p.C. Wenn es sich darum handelt, höchst genaue Bestimmungen auszuführen, so darf dieser Umstand nicht unberücksichtigt bleiben und dann muss man die Fluoride zur Bestimmung des Wassergehalts mit Bleioxyd oder Magnesia erhitzen, wobei blos Wasser entweicht und das Fluor gebunden bleibt.

Bei meinen Versuchen handelte es sich aber nicht darum, das Atomgewicht des Ilmeniums zu bestimmen, da mir dasselbe bereits bekannt war. Ich hatte nur die Proportionen zwischen Fluorkalium und Fluorilmenium auszumitteln und dabei kam es auf eine Differenz von $^1/_2$ p.C. im Wasser- und Fluorgehalte nicht an. Zudem hatte ich mein Material zu schonen, da es nicht leicht ist, sich grössere Mengen von Aeschynit zu verschaffen. Ich hielt es daher für ganz überflüssig, wegen einer geringen Differenz zwischen Versuch und Rechnung doppelte Mengen von Ilmenfluorid zu opfern.

Ad b. Dass meine Analysen der Ilmenfluoride schlecht mit den von mir aufgestellten Formeln übereinstimmen, kann ich, ausser der erwähnten Differenz, nur in Betreff des Salzes No. 1 zugeben, für welches ich die Formel

$$2KFl + Il_2Fl_3 + 2\dot{H}$$

aufstellte. Diese Formel ist nicht richtig und muss

$$KFl + IlFl_2 + \dot{H}$$

geschrieben werden. Nach letzterer Formel berechnet, bestand das Salz aus:

		Ber.	Gef.
1Il	654,7	33,45	33,17
1K	488,8	24,97	24,76
3Fl	701,4	35,83	34,93
1Ḣ	112,5	5,75	7,14
	1957,4	100,00	100,00

Hier zeigt sich die Differenz im Fluor- und Wassergehalt durch Entweichen von Flusssäure beim Erhitzen sehr deutlich. Dabei entwich 0,90 p.C. Fluor, welches der gefundenen Fluormenge hinzugerechnet und vom Wassergehalt abgezogen werden muss und dann erhält man 35,83 p.C. Fluor und 6,24 p.C. Wasser.

Ein ganz gleiches Ilmenfluorid habe ich kürzlich auch aus der Säure des Samarskits dargestellt.

100 Theile dieses Fluorids gaben:

Ilmensäure 44,00 mit 33,71 Ilmenium;
Schwefelsaures Kali 53,81 mit 24,16 Kalium;
Verlust durch Erhitzen 6,48.

Das Kalium-Ilmenfluorid aus Samarskit bestand demnach aus:

Ilmenium . .	33,71
Kalium . . .	24,16
Fluor	35,65
Wasser . . .	6,48
	100,00

Bei diesem Salze betrug der Verlust von Flusssäure durch Erhitzen nur 0,18 p.C.

Die aus diesem Salze abgeschiedene ilmenige Ilmensäure (Ïl) hatte ein spec. Gew. von 3,95. Sie gab beim Erhitzen mit Salzsäure und Zinn keine Spur einer blauen Färbung, sondern eine rein braune Lösung. Mit Phosphorsalz bildete sie ein braunes Glas.

Alle meine anderen Analysen der Kalium-Ilmenfluoride stimmen so genau mit den aufgestellten Formeln überein, als man diess *billiger Weise* verlangen kann.

Diese Formeln sind übrigens einer verschiedenen Deutung fähig, da man sie auch wie folgt schreiben kann.

No. 2. $3(KFl + IlFl_2 + \dot{H}) + (KFl + IlFl_3 + \dot{H})$.

No. 3. $3(KFl + IlFl_2 + \dot{H}) + (2KFl + IlFl_3 + 2\dot{H})$.

No. 4. $(3KFl + 2IlFl_3 + 2HFl)$.

Diese Formeln geben:

No. 2.

		Ber.	Gef.
4Il	2618,8	32,47	31,72
4K	1955,2	24,24	23,96
13Fl	3039,4	37,71	37,82
4Ḣ	450,0	5,58	6,51
	8063,4	100,00	100,00

No. 3.

		Ber.	Gef.
4Il	2618,8	29,43	29,55
5K	2444,0	27,46	26,97
14Fl	3273,2	36,79	36,73
5Ḣ	562,5	6,32	6,75
	8898,5	100,00	100,00

No. 4.

		Ber.	Gef.
2Il	1309,4	24,37	24,96
3K	1466,4	27,29	28,34
9Fl	2104,2	39,18	38,55
2HFl	492,6	9,16	8,15
	5372,6	100,00	100,00

Da also das Salz No. 1 nicht Il_2Fl_3 sondern $IlFl_2$ enthält, so wird auch seine Beziehung zum Titanfluorid sehr einfach. Die Formeln beider Verbindungen sind dann ganz gleich, nämlich:

$$KFl + IlFl_2 + \dot{H} \text{ und}$$
$$KFl + TiFl_2 + \dot{H}.$$

Diese Gleichheit der Zusammensetzung erklärt auch ganz einfach die Gleichheit der Form beider Verbindungen und die Möglichkeit ihres Zusammenkrystallisirens. Das von mir beobachtete Doppelsalz beider Verbindungen erhält nun die Formel: $2(KFl + TiFl_2 + \dot{H}) + (KFl + IlFl_2 + \dot{H})$.

Auch die Zusammensetzung des Aeschynits wird jetzt

einfacher, da man die Mischung dieses Minerals durch die Formel:

$$8\dot{R}(\ddot{T}i, \ddot{I}l, \ddot{N}b) + \dot{R}_2\ddot{I}l$$

ausdrücken kann. Die Zusammensetzung des Aeschynits ist dann:

		Sauerstoff		Gef.	Angenommen
Ilmensäure (Ïl)	7,80	2,45		3,1	3
Ilmenige Ilmensäure (Ïl) .	21,20	4,96			
Niobige Niobsäure (N̈b) .	3,30	0,76	11,69	14,81	16
Titansäure (T̈i)	15,05	5,97			
Thorerde	22,91	2,77			
(Ċe, L̇a, Ḋi)	15,96	2,32			
Yttererde	5,30	1,05	7,89	10	10
Eisenoxydul	6,00	1,33			
Kalk	1,50	0,42			
Glühverlust	1,70				
	100,72				

P. S. Der Streit über die Existenz des Ilmeniums klärt sich nach meinen neuesten Versuchen ganz einfach dadurch auf, dass die von Marignac untersuchte Säure grösstentheils aus ilmeniger Säure bestand, wie aus ihrem geringen spec. Gew. hervorgeht, während *reine* niobige Säure ein ganz anderes zusammengesetztes Kalium-Niobfluorid erzeugt, als Marignac angiebt.

LX.

Ueber Rewdanskit, ein neues Nickelerz, so wie über Darstellung von Nickel aus diesem Minerale.

Von

R. Hermann.

Vor einigen Jahren wurde auf dem Gebiete der Hütte von Rewdansk am Ural ein grosses Lager eines nickelhaltigen Minerals entdeckt, dessen mineralogischer Charakter bisher aber noch nicht bestimmt worden ist. Auch hat man bereits versucht, aus diesem Minerale metallisches Nickel darzustellen, das aber sehr unrein war und sich zur Argentan-Bereitung untauglich zeigte.

Kürzlich schickte mir Herr Obristlieutenant v. Wagner, Verwalter der Hütte von Rewdansk, Proben jenes Nickelerzes und des daraus geschmolzenen Nickels zu näherer Untersuchung. Dabei bemerkte Herr v. Wagner, dass der Herr Bergprobirer Daniloff in jenem Minerale 15—30 p.C. Nickel gefunden hätte. Auch wünschte derselbe, dass ich ein Verfahren angeben möchte, um aus jenem Erze reines Nickel darzustellen.

Da der Gegenstand von allgemeinerem Interesse ist, so werde ich hiermit, sowohl meine Analysen, als auch das Verfahren mittheilen, das ich zur Darstellung von reinem Nickel vorgeschlagen habe.

1) Untersuchung des Nickelerzes von Rewdansk.

Das Mineral hat ein erdiges Ansehen. Es bildet undeutlich geschichtete Stücke, die bei geringem Druck zu einem erdigen Pulver zerfallen. Die Stücke kleben schwach an der Zunge und fühlen sich mager an. Farbe schmutzig graugrün. Spec. Gew. des ausgekochten Pulvers 2,77.

Das Mineral wird von Schwefelsäure leicht zersetzt, wobei sich die Kieselsäure pulverförmig abscheidet. In der Lösung fanden sich als Hauptbestandtheile die Oxyde von Eisen und Nickel, so wie geringe Mengen von Thonerde und Spuren von Mangan und Wismuth.

Als Resultat der Analyse wurde erhalten:

		Sauerstoff		Gef.	Angenommen
Sand	13,00	—		—	—
Kieselsäure . . .	32,10	16,68		3,96	4
Thonerde	3,25	1,51			
Eisenoxydul . . .	12,15	2,69			
Nickeloxyd . . .	18,33	3,90	12,62	3	3
Talkerde	11,50	4,52			
Wasser	9,50	8,44		2	2
Manganoxydul, Wismuthoxyd . .	Spuren				
	99,83				

Das Nickelerz von Rewdansk ist daher ein nach der Formel $\dot{R}_3\ddot{S}i_2 + 2\dot{H}$ zusammengesetztes Nickelsilicat, in dem ein grosser Theil des Nickels durch Eisenoxydul und Talk-

erde vertreten wird. Durch die Proportion seiner Bestandtheile unterscheidet es sich von den 3 anderen bisher bekannten Nickelsilicaten, wesshalb ich es als ein neues Mineral betrachte, welches ich nach seinem Fundort *Rewdanskit* benannt habe. Die anderen Nickelsilicate sind:

1) Klaproth's Chrysopraserde oder Pimelith mit der Formel:

$$\dot{R}\ddot{S}i_2 + 7\dot{H}.$$

2) Genth's Kieselnickel von Texas mit der Formel:

$$\dot{R}_3\ddot{S}i_2 + 4\dot{H}.$$

3) Glocker's Alizit von Frankenstein mit der Formel:

$$\dot{R}_2\ddot{S}i_3 + \dot{H}.$$

Ein viertes Mineral, welches von Baer untersucht wurde und welches man bisher zu den Nickelsilicaten rechnete, gehört gar nicht hierher, da es ein Talk-Thonsilicat ist, in dem nur 2,78 p.C. Nickeloxyd vorkommen, welche Talkerde ersetzen. Dieses von Baer untersuchte Mineral gehört in die Gruppe von Naumann's Geolithen und müsste einen besonderen Namen erhalten.

2) Zusammensetzung des aus dem Rewdanskit geschmolzenen Metalls.

Dieses Metall hatte auf seiner Oberfläche starken Glanz und eine Farbe, die in der Mitte stand, zwischen zinnweiss und stahlgrau. Die Bruchflächen waren feinkörnig und eisenschwarz. Unter dem Hammer glätteten sie sich und wurden glänzend. Das Metall wurde vom Magnet stark angezogen und war weicher als Schmiedeeisen aber härter als Kupfer. Spec. Gew. 7,63.

Als Resultat der Analyse wurde erhalten:

Kohle Ungelöstes Silicium	5,19
Wismuth	4,38
Nickel	38,12
Eisen	52,31
	100,00

3) Darstellung von reinem Nickel aus Rewdanskit.

Da der Rewdanskit leicht durch Schwefelsäure zersetzt wird, so dürfte folgendes Verfahren am leichtesten zum Ziele führen. Man vermische das feine Pulver von 1 Theil des Minerals mit 1 Theil Schwefelsäure, die zuvor mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt wurde und erhitze das Gemisch in Gefässen von hartem Steingut bis zum anfangenden Verdampfen der Schwefelsäure. Sollte das Mineral dabei noch nicht ganz zersetzt sein, so setze man wieder etwas Wasser zur Masse und fahre mit dem Erhitzen fort, bis das Mineral vollständig zersetzt ist. Ist diess erreicht, so bringe man die Masse durch Zusatz von Wasser auf ihr ursprüngliches Volumen und vermische sie, so lange sie noch heiss ist, mit so viel eines Gemenges von gleichen Theilen Kochsalz und Salpeter, als erforderlich ist, um das Eisenoxydul in Oxyd umzuwandeln. Ist diess erreicht, so verdünne man die Masse mit sehr viel Wasser und setze ihr unter häufigem Umrühren Kreide im Ueberschuss zu. Dabei scheidet sich alles Eisen als Oxyd ab, während das Nickel in Lösung bleibt. Diese Operation muss aber mit grosser Sorgfalt vorgenommen werden, da von ihr die Reinheit des Nickels abhängt. Man muss daher die Flüssigkeit so lange mit der überschüssigen Kreide in Berührung lassen, bis eine abfiltrirte Probe mit Blutlaugensalz *keinen blauen*, sondern einen rein apfelgrünen Niederschlag erzeugt. Ist diess erreicht, so decantire man die Flüssigkeit von dem Ungelösten, wasche letzteres aus und fälle das Nickel durch eine Lösung von Schwefelnatrium als Schwefelnickel. Dieses lässt sich dann durch Rösten in Nickeloxyd und dieses durch Schmelzen mit einem passenden Flusse in metallisches Nickel umwandeln.

LXI.

Ueber den Glaukodot von Hakansbö in Schweden.

Von

Prof. Dr. F. v. Kobell.

Ich habe kürzlich den Glaukodot von Hakansbö untersucht, welcher sich in der Krystallisation von dem Glaukodot Breithaupt's nur dadurch unterscheidet, dass die Spaltbarkeit nach der basischen Fläche bei diesem als besonders deutlich angegeben wird, während sie bei jenem wenig deutlich ist. Die Krystallisation ist bekanntlich die des Arsenopyrits und konnte ich an den Krystallen von Hakansbö ein neues Doma $2\breve{P}\infty$ beobachten. Meine Analyse war bereits vollendet, als eine Abhandlung von Tschermak über dasselbe Mineral erschien, worin auch eine Analyse von E. Ludwig mitgetheilt wird. Der Inhalt dieser Abhandlung könnte gegenwärtige Publication als überflüssig erscheinen lassen, denn ich fand wesentlich ihre Angaben nur bestätigt, gleichwohl hat die Uebereinstimmung zweier unabhängig geführten Untersuchungen immer einigen Werth und namentlich in Bezug auf die chemische Analyse, welche nicht so leicht zu revidiren ist, als die krystallographischen Verhältnisse. Ich stelle daher hier die beiden Analysen 1) von Ludwig und 2) von mir zusammen.

	1.	2.		
Schwefel . .	19,80	19,85	1,24	S
Arsenik . . .	44,03	44,30	0,59	As
Eisen	19,34	19,07	0,681	Fe
Kobalt . . .	16,06	15,00	0,508	Co
Nickel . . .	—	0,80	0,027	Ni
Kieselerde . .	—	0,98		
	99,23	100,00		

Die Formel ist $4\begin{matrix}\mathrm{Co}\\\mathrm{Ni}\end{matrix}\Big\{\begin{matrix}\mathrm{S_2}\\\mathrm{As_2}\end{matrix} + 5\mathrm{Fe}\Big\{\begin{matrix}\mathrm{S_2}\\\mathrm{As_2}\end{matrix}$

Die Differenz betrifft nur ein geringer von mir gefundener Nickelgehalt. Ich habe darauf ein besonderes Augenmerk gerichtet, weil es seltsam ist, dass die bisherigen Analysen kobalthaltiger Arsenopyrite, eine einzige von Ph. Krö-

ber ausgenommen, kein Nickel angeben, wie auch keines in dem analog zusammengesetzten Kobaltin, während im Smaltin fast immer eine Vertretung des Kobalt durch Nickel vorkommt. Ich trennte die beiden Metalle durch salpetrigsaures Kali. Das erhaltene Nickeloxyd löste sich in Salpetersäure mit grüner Farbe und gab mit Ammoniak im Ueberschuss die himmelblaue Lösung. Die Kieselerde fand sich, als das mit Wasserstoff reducirte Kobalt in Salpetersäure gelöst wurde.

Vor dem Löthrohr auf Kohle entwickelt das Mineral anfangs starken Arsenikrauch, ohne zu schmelzen, nach längerem Erhitzen aber schmilzt es ganz leicht zu einer stahlgrauen magnetischen Perle, welche beim ersten Zusammenschmelzen mit Borax ein grünlichblaues, bei längerem Behandeln im Reductionsfeuer ein schön kobaltblaues Glas giebt. — Dieser Glaukodot ist wie der Arsenopyrit ein guter elektrischer Leiter und überläuft, mit der Zinkkluppe in Kupfervitriol getaucht, sogleich mit glänzendem metallischen Kupfer.

Als Pulver mit Eisenpulver gemengt entwickelte er mit Salzsäure reichlich Schwefelwasserstoff.

Mit Salpetersäure erhält man, unter Ausscheidung von Schwefel, eine schön rothe Lösung.

Der erwähnte von Kröber analysirte nickelhaltige Arsenopyrit stammt von La Paz und Yungas in Bolivia und enthält 35 Procent Eisen, 4,74 Nickel und nur eine Spur von Kobalt. Das spec. Gew. 4,7 ist auffallend gering.

Der Glaukodot von Hakansbö hat nach Tschermak 5,973, nach meiner Wägung 5,96. —

Ich stimme der Ansicht Tschermak's bei, das Mineral von Hakansbö zum Glaukodot zu stellen und die weniger Kobalt enthaltenden Verbindungen dieser Art *Danait* zu benennen. Wo bei diesen das Kobaltblau mit Borax nicht mehr sicher wahrzunehmen, da kann man sich vom Kobaltgehalt überzeugen, wenn man eine feingeriebene Probe von 1 Grm. in Salpetersäure löst und die stark verdünnte Lösung mit chemisch bereitetem kohlensauren Kalk fällt. Man filtrirt den Niederschlag des arseniksauren Eisenoxyds und versetzt

das Filtrat mit Schwefelammonium; erhält man kein oder ein blass gelblich aussehendes Präcipitat, so ist kein Kobalt vorhanden, ist aber die Trübung oder der Niederschlag graulich oder schwarz, so säuert man die Flüssigkeit mit Salzsäure an und lässt sie durch ein Filtrum laufen. Ohne weiteres Auswaschen trocknet und verbrennt man dieses Filtrum und schmilzt den Rückstand im Platindraht mit Borax zusammen. Man kann so die kleinsten Mengen von Kobalt in den Arsenik und Eisen enthaltenden Erzen nachweisen.

LXII.

Ueber die Schwefelung und Entschwefelung (Regeneration) der zur Reinigung des Leuchtgases gebrauchten Masse.

Von

Henning,

Conducteur bei der Gasanstalt in Dresden.

Die in dem Juliheft des Gas-Journals, sowie im Augustheft des Dingler'schen Journals Seite 315 mitgetheilten Arbeiten über die Entschweflung (Regeneration) der Reinigungsmasse für Leuchtgas (Laming'sche Masse oder Eisenstein) gaben mir Veranlassung, die auf dem hiesigen Werke und dem Werkslaboratorium im Winter 1866 von dem damaligen technischen Dirigenten der Gaswerke, Herrn Oberingenieur Meissner und mir gemachten Arbeiten einem weiteren Leserkreise zu unterbreiten, hoffend, dass das Wenige, was die sehr umfangreichen Versuche ergeben haben, vielleicht denjenigen Herren, welchen Mittel und persönliche Umstände gestatten, in dieser für die Gastechnik so interessanten Frage zu arbeiten, ein Ausgangspunkt für weitere Forschungen werden möge.

Bevor ich auf die nähere Besprechung des Processes eingehe, erlaube ich mir folgende bekannte Thatsachen anzuführen, welche hier Veranlassung für die Untersuchungen gewesen sind.

1) Die geringe Activität frischen Eisensteins und dessen Zunahme an Reinigungsfähigkeit nach mehrmaligem Gebrauche.

2) Die starke Absorption von Schwefelverbindungen aus dem Gase in alter Masse, deren Eisengehalt nur noch ein geringer, der Schwefelgehalt aber ein sehr grosser war.

3) Das langsame Regeneriren länger gebrauchter Massen.

4) Die Entwicklung grosser Mengen Ammoniak aus der regenerirenden Masse, welche während des Gebrauches fast ammoniakfreies Gas geliefert hat.

5) Die Auffindung nur ganz geringer Mengen von schwefelsauren Verbindungen in sogar lange im Gebrauche gewesener Masse.

Diese Thatsachen und darauf bezügliche Versuche führten uns zu der Ansicht, dass der Vorgang beim Reinigen des Gases folgender sei: Dass der Schwefel im Gase als Schwefelammonium, theilweise vertreten durch Schwefelkohlenstoff und Schwefelcyanammonium das Eisenoxyd nicht nur zu Schwefeleisen umändert, sondern dass auch das Schwefelammonium mit dem Schwefel der gebrauchten Massen höhere und fixe Schwefelammoniumverbindungen bildet, welche letzteren während der Regeneration das durch dieselbe bereits oxydirte Schwefeleisen wieder schwefeln, dabei Ammoniak entwickeln und bei diesem Kreislauf nicht nur den ganzen Schwefel (sowohl den mitgebrachten als auch den in der alten Masse vorgefundenen und theilweise aufgenommenen), welcher nicht bereits als Schwefelwasserstoff wieder zur Schwefelung des Eisenoxydes fortgegangen ist, fallen lassen, sondern auch den Schwefel ausscheiden, welcher zu dem Schwefelwasserstoff gehört, der sich aus der Feuchtigkeit der Masse und dem Schwefeleisen bei dessen Transformirung in Sauerstoffverbindungen bildet.

Beleuchten wir nun aus den vorstehend aufgeworfenen fünf Thatsachen zuerst diejenigen, welche einer kürzeren Beantwortung fähig sind, so haben unsere Resultate über Thatsache 5 folgende Zunahme von Schwefel und Schwefelsäure bei neuer Masse ergeben:

In Gebrauch gewesene Masse	Hat gegeben: Schwefel	Schwefelsäure	S auf S reducirt	Ammoniak = NH_4O	
1 Mal	1,8	0,892	0,394	0,338	Berechnet auf bei 100° C. getrockneten Eisenstein in 100 Theilen.
2 Mal	5,56	1,555	0,685	0,505	
3 Mal	10,39	3,895	1,560	0,815	
4 Mal	13,29	6,002	2,401	0,961	
5 Mal	18,59	8,128*	3,251	1,120	
6 Mal	22,68	Fehlt		1,241	

Diese Schwefelsäure war theils in neutralen in Wasser löslichen Ammoniumoxyd- und Eisenoxydulsalzen, theils in basischen durch Säuren extrahirbaren Verbindungen enthalten. Wir kommen auf diesen Gegenstand zurück.

Zur Erklärung der Thatsache 2, für deren Lösung schon die Wissenschaft einen Fingerzeig gab, weil Schwefelammonium, in Wasser gelöst, Schwefel aufnimmt — mithin auch feuchter Schwefel Schwefelammonium absorbiren sollte — wurde ein Versuch gemacht, unreines stark schwefelhaltiges Leuchtgas durch Schwefelblumen in Wasser zu reinigen. Es wurde bei dem Versuche das Rohgas so lange vom Schwefel vollständig gereinigt, bis das Wasser eine dunkle orange Färbung angenommen hatte. Gleiches Rohgas durch Wasser allein geleitet, verlor seinen Schwefel nicht vollständig. Da der Schwefel im Wasser das Schwefelammonium des Gases zurückhielt so durfte man wohl annehmen, dass viel Schwefel in der feuchten Reinigungsmasse auch viel Schwefelammonium aus dem Gase absorbiren und fixiren müsse und dass die starke Ammoniakentwicklung bei der Regeneration eben hiervon die nothwendige Folge sei, womit sich gleichzeitig Thatsache 4 erklärte.

Wie weit das Absorptionsvermögen von amorphen, in feuchter Reinigungsmasse enthaltenem Schwefel reicht, und wie weit dieses Absorptionsvermögen von dem Feuchtigkeitsgrade der Reinigungsmasse und anderen Umständen, z. B. der Temperatur*), abhängig ist, das müssen weitere Arbeiten er-

*) Ein Maximum-Thermometer in die Kästen während des Reinigungsprocesses gelegt, zeigte in der Mitte des Kastens = + 37° C., am äussersten Rande = + 27° C.

geben; doch dürfte bei den zur Lösung dieser Fragen anzustellenden Versuchen in Betracht zu ziehen sein, dass ein höheres Schwefelammonium schon durch seine Lösung in Wasser in Schwefel und in ein niedrigeres Schwefelammonium zerlegt werden kann, welches flüchtiger ist, als die Schwefelammoniumverbindungen der Reinigungsmasse, in welcher, wie die Gasbereitung im Grossen nachweist, eine Sättigungscapacität existirt. Um hierüber mehr Einsicht zu erhalten, wurde über eben aus der Maschine genommene gebrauchte Masse gereinigtes Leuchtgas geführt und in den Hinterlagen weder Schwefelwasserstoff nachgewiesen, noch auch eine Quantität Ammoniak, die grösser gewesen wäre, als der unwesentliche Gehalt des angewendeten gereinigten Leuchtgases. Es ging die Ammoniakentwicklung erst dann an, als atmosphärische Luft statt Leuchtgas über die Masse geführt wurde.

Aus diesen angegebenen Versuchen geht hervor, dass der bei der Regeneration in die Masse gekommene Schwefel als Absorptionsmittel für die Schwefelverbindungen im Gase auftritt. Er tritt aber auch als Vermittelungsglied für die Schweflung des Eisenoxydes selbst auf, wie wir aus dem Verhalten des Eisenoxyds gegen Rohgas ersehen werden.

Wenn Schwefelammonium mit feuchtem Eisenoxyd zusammentrifft, so bildet sich auf der Oberfläche des Eisenoxyds ein Schwefeleisen, welches der Hauptsache nach Fe_2S_3 ist; gleichzeitig aber wird aus dem mit dem Schwefelammonium des Gases sich schwängernden Schwefel der Masse und dem sich mitbildenden Schwefeleisen ein höheres Schwefeleisen entstehen, welches mit hoch geschwefeltem Schwefelammonium und Schwefelkohlenstoff Trisulfocarbonate bildet, so wie mit dem Schwefelkohlenstoff- und Schwefelcyanammoniumverbindungen des Gases in weitere Verbindungen eingeht, die nach den damit angestellten analytischen Versuchen wahrscheinlich zu den Schwefelwasserstoff-Rhodanwasserstoffverbindungen gehören; denn da Steinkohlen, mit Schwefelkies destillirt, und glühender Kohlenwasserstoff, mit Schwefeldämpfen bei Gegenwart von Stickstoff durch glühende Röhren geleitet, Schwefelkohlenstoff- und Schwefelkohlen-

stickstoffverbindungen geben müssen, so können diese Verbindungen nie fehlen, und sie müssen, da das Ammonium der Träger dieser Kohlenstoffkörper ist, als Substitute des Schwefelammoniums angesehen werden, in welcher Eigenschaft sie an das Eisen treten und dieses in ihren Atomencomplex hineinziehen. Neben diesen Schwefelkohlenstoff- und Schwefelcyanverbindungen sind aber auch die stickstoffhaltigen Basen, sowie eine Reihe condensirbarer Kohlenwasserstoffdämpfe in diesen organischen Eisenverbindungen enthalten; es werden diese letzteren bei der durch die Regeneration sich steigernden Temperatur*) in höherem oder geringerem Maasse je nach ihrem Vorkommen und ihrer Zusammensetzung wieder flüchtig und sind nebst den organischen Basen die Veranlassung zu dem eigenthümlichen penetranten Geruche, welcher in den Reinigungsräumen sich entwickelt und der Gewebfaser so dauernd anhaftet. Eine genaue Untersuchung gerade dieser Verbindungen ist mit aus dem Betriebe genommenen Mitteln ein Chamäleon, welches je nach der herrschenden Temperatur in der Retorte, dem Vorhandensein von disponiblem Wasserstoff, Stickstoff und primitivem Schwefel, als welchen ich den bezeichnen möchte, welcher von dem unveränderten Schwefel der einstmals lebenden Steinkohlenflora herrührt — seine Farben wechseln wird. Eine der Vollendung sich nähernde Kenntniss dieses sicher interessanten Theiles des Reinigungsprocesses wird deshalb wohl nur auf synthetischem Wege im Laboratorium erzielt werden können.

In ihrem Verhalten sowohl bei der Schweflung, wie bei der Entschweflung sind diese Verbindungen aber dem gewöhnlichen Schwefelammonium und Schwefeleisen gleich: die Kohlenstoffkörper entweichen entweder, ihren Schwefel fallen lassend, oder sie bleiben als für die Reinigung indifferente Körper in der Masse zurück.

Wir haben nunmehr den Schwefel, sowohl dem Schwefelammonium des Gases, als auch dem Eisenoxyd der Masse

*) In stark mit Wasser befeuchteten Haufen erhielt sich 3 Mal gebrauchte regenerirende Masse constant bei 58° C., auf welche Temperatur sie im Sommer schneller gelangt, als im Winter, daher auch im Sommer schneller regenerirt.

gegenüber thätig gesehen und können jetzt die geringe Activität frischen Eisenoxyds und dessen zunehmende Reinigungsfähigkeit nach mehrmaligem Gebrauche erklären aus folgenden zwei Ursachen:

Die erste ist die der physikalischen Beschaffenheit, dass nämlich die gröblichen Eisensteinkörnchen weniger Berührungsflächen bieten, als das nach mehrmaliger Regeneration im feinsten Molekularzustande befindliche Eisenoxydhydrat; die zweite haben wir in dem Mangel an Schwefel zu suchen, welcher, da er nicht vorhanden ist, weder als Absorptions- noch als höheres Schweflungsmittel wirken kann.

Wie der Schwefel als ein das Schwefelammonium absorbirendes Medium in der Schweflung auftritt, so tritt bei der Entschweflung (Regeneration) das Schwefeleisen auf.

In der schwarzen Reinigungsmasse, aus fein vertheiltem Schwefeleisen bestehend, gemengt mit Schwefel, Schwefelammonium und Wasser absorbirt das Schwefeleisen Sauerstoff aus der Luft und bildet schwefligsaure Eisensalze, welche im status nascens aus dem gleichzeitig aus Schwefelammonium und Schwefeleisen sich bildenden Schwefelwasserstoff, unter Bildung von Wasser, regulinischen Schwefel ausscheiden und so lange wieder vom Schwefelammonium in Schwefeleisen umgewandelt werden, als der Schwefel noch Schwefelammonium festhält und nur so durch den Kreislauf des Schwefels, wie wir Eingangs bei der kurzgefassten Uebersicht über den Reinigungsprocess die sich stetig wiederholende Schweflung des bereits oxydirten Eisens genannt haben, ist es möglich, zu erklären, dass, wenn in der Regeneration begriffene Beete von Masse so umgestürzt werden, dass das obere bereits oxydirte Eisen nach unten, das untere noch schwarze darauf nach oben gebracht wird — dass in ganz kurzer Zeit eine Umsetzung erfolgt — dass die obere Masse wieder roth, die untere schwarz geworden ist. Der aus dem Schwefelammonium und dem Schwefeleisen und Wasser unter Einwirkung von Luft sich bildende Schwefelwasserstoff dringt in die poröse Masse und schwefelt das Eisenoxyd von neuem.

Aus dieser Entschweflung des Schwefelammoniums folgt die Entwicklung des Ammoniaks bei der Regeneration, welche

Ammoniakentwicklung wieder einen Beweis dafür giebt, dass wir es in der schwarzen Masse mit gebundenem Ammoniak zu thun haben.

Aus eben dem Grunde auch regenerirt eine neue wenig gebrauchte Masse in kurzer Zeit: denn wenig Schwefel kann auch nur wenig Schwefelammonium aufnehmen und den Schwefel des Schwefelammoniums an vieles sich bildendes Eisensalz bald abgeben, während alte schwefelreiche Masse viel Schwefelammonium aufnehmen wird und dieses an nur wenig Eisen abzugeben hat — mithin das wenige Eisen viel Zeit zur Zerlegung der grösseren Mengen Schwefelammonium gebraucht.

So erklärt sich schliesslich auch die Bildung der nur geringen Menge schwefelsaurer Salze, weil solche erst entstehen können aus den letzten Atomen von Schwefeleisen, gebildet durch Zersetzung des letzten Schwefelammoniums. Wäre Fe_2S_3 die einzige Schweflungsstufe, welche bei der Schwefelung entsteht, dann dürften gar keine Schwefelsäureverbindungen sich bilden*), da aber nach unseren Versuchen, wie die kleine Tabelle ergiebt, ein regelmässiges Steigen der Schwefelsäure und des Ammoniumoxyds existirt, so müssen neben dem Fe_2S_3 theils höhere, theils niedere Schwefeleisenverbindungen sich bilden, welche zur Oxydation des Schwefels disponirt sind. Ein fortgesetztes Steigen der Schwefelsäure jedoch muss bei längerem Gebrauche der Masse nach gemachten Versuchen in Abrede gestellt werden, was wahrscheinlich mit der Zersetzbarkeit der Schwefelsäure und namentlich der basisch schwefelsauren Metallsalze in dem regenerirenden Haufen zusammenhängt, worüber erst weitere Versuche endgültige Resultate liefern sollen.

*) In feuchtem Zustande wird das Eisensesquisulfuret an der Luft sehr schnell in ein Gemenge von Eisenoxyd und Schwefel verwandelt. Graham-Otto. 2. Bd. S. 737. 3. Aufl. Weiter hier auf die Vitriolisirung aus Kiesen einzugehen, wird als vollkommen bekannt, unterlassen.

LXIII.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Schaalen und einiger Weichtheile lebender Brachiopoden.

Von

Dr. Hilger.

Wenn auch die Bestandtheile der Molluskenschaalen im Allgemeinen gekannt sind und Analysen vorliegen, nach welchen die Zusammensetzung des Molluskengehäuses gewöhnlich aus den Phosphaten des Kalkes, des Eisens, gemengt mit kohlensaurem Kalke und kohlensauer Magnesia bestehend sich erwiesen hat, so ist aber gerade die Ordnung der Brachiopoden noch selten Gegenstand einer genauen chemischen Untersuchung gewesen, was wohl in der weniger grossen Verbreitung dieser Thiere zu suchen ist. Das Material zu meinen Untersuchungen verdanke ich der Güte des Herrn Dr. Semper, der mir mit der grössten Bereitwilligkeit zahlreiche Exemplare zur Verfügung stellte.

Hunt und Logan*) waren die ersten, welche genaue chemische Analysen über fossile und lebende Lingulaarten, veröffentlichten.

Es mögen hier der besseren Uebersicht wegen die Analysen folgen:

Fossile Lingula.		*Lingula ovalis.*	
$3CaO,PO_5$	44,70	$3CaO,PO_5$.	85,79
CaO,CO_2	6,60	CaO,CO_2 .	11,75
MgO,CO_2	4,76	MgO (?) .	2,80
Fe_2O_3 und wenig Al_2O_3 .	8,60		100,34
Unlöslicher Rückstand .	27,90		
Flüchtige Materie . . .	5,00		
	97,56		

Aehnlich ist die Zusammensetzung von *Discina.* Von *Obalus* wird von Pander mitgetheilt, dass nur phosphorsaurer Kalk mit Spuren von MgO in der Schaale vorhanden seien. Hunt und Logan sprechen ausserdem die Vermuthung aus, da ein kleiner Ueberschuss von Kalk bei der Analyse sich fand, dass Fluorcalcium vorhanden ist, wodurch

*) Siliman American Journal vol. XVII.

fast vollständige Uebereinstimmung mit den Bestandtheilen der Knochenmasse der Wirbelthiere hergestellt wäre.

Ich beschränkte mich zunächst auf die unorganischen Bestandtheile der Schaale von *Lingula ovalis*, welche mir zur Genüge zu Gebote stand. Einige Proben zur Bestimmung der organischen Substanz der Schaalen ergaben, obgleich die anhängenden Weichtheile entfernt waren, sehr auseinandergehende Resultate. Bei drei Bestimmungen wurden erhalten:

im 1. Falle 48,9 p.C.
im 2. Falle 26,4 p.C.
im 3. Falle 37,6 p.C.

organische Substanz.

Zwei quantitative Analysen der zuvor in Platingefässen vollständig ausgeglühten Schaalen wurden vorgenommen mit 0,259 Grm. und 0,365 Grm. Substanz.

In 100 Theilen waren nach Abzug der organischen Substanz enthalten:

	I.	II.
$3CaO,PO_5$ . .	84,942	85,242
CaO,CO_2 . . .	10,756	10,856
MgO,CO_2 . . .	2,937	3,126
Fe_2O_3,PO_5 . .	0,772	0,763
SiO_2	0,179	0,169
	99,586	99,156

Betreffs der Methode der Analyse möge angeführt werden, dass die Auflösung der Substanz mittelst Salpetersäure vorgenommen und die Phosphorsäure in dem einen Falle mittelst Quecksilber, im anderen Falle mittelst Zinn nach Bunsen abgeschieden und bestimmt wurde. Das Eisen wurde mit bernsteinsaurem Ammoniak, der Kalk mittelst Oxalsäure, die Magnesia mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak gefällt. Beim Auflösen in Salpetersäure blieb ein geringer Rückstand. Die Kohlensäurebestimmung geschah im Geissler'schen Apparate.

Das gefundene Eisenoxyd, glaubte ich berechtigt zu sein, als phosphorsaures Eisenoxyd anzunehmen, da bei der Berechnung des Kalkes auf Phosphorsäure ein kleiner Ueberschuss geblieben war, der mit der Menge des Eisens sich annähernd zu Fe_2O_3,PO_5 vereinigen liess.

Dass die Magnesia nicht als phosphorsaure Magnesia vorhanden ist, bewies schon die qualitative Analyse, indem in der salzsauren Lösung, nachdem mittelst Ammoniak die Phosphate entfernt waren, im Filtrate dieses Niederschlags Magnesia gefunden wurde, während im Niederschlage selbst nicht eine Spur Magnesia nachzuweisen war. Zudem genügte die Menge der gefundenen Kohlensäure vollständig zur Bildung von kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia.

Im höchsten Grade auffallend war mir der Kieselsäuregehalt, der sich aber durch die 2. Analyse bestätigte. Trotzdem wurde noch eine 3. Bestimmung vorgenommen mit neuer Substanz, die zu diesem Behufe in Salzsäure gelöst wurde. Die erhaltene Salzsäurelösung zur Trockne verdampft, mit verdünnter Salzsäure wieder aufgenommen, hinterliess einen Rückstand, der mit Aetzkali, von dessen Reinheit ich mich überzeugt hatte, gekocht wurde. Die alkalische Lösung lieferte nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure und längerem Stehenlassen den charakteristischen Kieselsäureniederschlag, der nach Filtration, gehörigem Auswaschen, Trocknen, Glühen und Wägen einen Procentgehalt von 0,171 zeigte.

Die 2. Brachiopodengattung, deren Schaale quantitativ untersucht wurde, war *Rynchonella.* Die Resultate der Untersuchung, deren Methode dieselbe war, wie im vorhergehenden Falle, sind folgende:

In 100 Theilen Schaale, nach Entfernung der organischen Stoffe durch Glühen, sind enthalten:

$(3CaO,PO_5)$ . .	86,651
CaO,CO_2 . .	11,234
MgO,CO_2 . .	0,864
Fe_2O_3,PO_5 . .	0,021
SiO_2	0,315
	99,085

Leider musste ich mich hier mit einer Analyse begnügen, da mir zu weiteren Controlversuchen das Material nicht mehr zu Gebote stand.

Vergleicht man die Mengen der Bestandtheile mit denen von Lingula, so findet man den Gehalt an phosphorsaurem

Kalke vermehrt, die kohlensaure Magnesia in geringerer Menge, den Kieselsäuregehalt dagegen vermehrt.

Somit dürfte die Behauptung berechtigt erscheinen, dass vielleicht in den Schaalen sämmtlicher lebenden Brachiopoden Kieselsäure als constanter Bestandtheil anzunehmen ist.

Fluor in Lingula nachzuweisen gelang mir, trotz zahlreicher Versuche, nicht, so dass die Vermuthungen, von Hunt und Logan in dieser Richtung geäussert, noch als offene Fragen zu behandeln sind. Vergleicht man nämlich die Analysen der *Lingula ovalis* von Hunt und Logan mit der meinigen, so findet man fast vollständige Uebereinstimmung im Gehalte an phosphorsaurem oder kohlensaurem Kalke.

Koet hat die anorganischen Bestandtheile einiger Süsswassermuscheln (von *Unio* und *Anadonta*) untersucht und nur phosphorsaure und kohlensaure Kalkerde angegeben. Dagegen fand er in der Asche der organischen Substanz der Schaalen von *Unio* und *Anadonta*, sowie auch von *Ostrea edulis* neben phosphorsaurem Kalke auch phosphorsaures Eisenoxyd, keine Schwefelsäure und keine Magnesia.

Der besseren Uebersicht halber möge hier noch eine Zusammenstellung der bereits schon erwähnten Analysen folgen:

Hunt und Logan.

Fossile Lingula		*Lingula ovalis*	
$3CaO,PO_5$	44,70	$(3CaO,PO_5)$	85,79
CaO,CO_2	6,60	CaO,CO_2	11,79
MgO,CO_2	4,76	MgO	2,80
Fe_2O_3 und Al_2O_3	8,60		100,34
Unlöslicher Rückstand	27,90		
Flüchtige Materie	5,00		
	97,56		

Hilger.

	Lingula ovalis		*Rynchonella*
	I.	II.	
$3CaO,PO_5$	84,942	85,242	86,651
CaO,CO_2	10,756	10,856	11,234
MgO,CO_2	2,937	3,126	0,864
Fe_2O_3,PO_5	0,772	0,763	0,021
SiO_2	0,179	0,169	0,315
	99,586	99,156	99,085

*) Ueber die Structur und chemische Zusammensetzung einiger Muschelschaalen. Dissertation. 1854.

Da mir noch einiges Material von Lingula zu Gebote stand, so versuchte ich auch, über die organischen Bestandtheile der Schaale Aufschluss zu erhalten, worüber gerade bis jetzt noch wenig Anhaltspunkte gewonnen sind. Es wurden zu diesem Zwecke die zerkleinerten Schaalen 2 Tage lang bei etwas vermehrter Dampfspannung mit destillirtem Wasser ausgekocht und die erhaltene filtrirte schwach opalisirende Lösung in folgender Weise geprüft. Eine Quantität Flüssigkeit, längere Zeit gekocht, zeigte nicht die geringste Ausscheidung, Alkohol gab in der Lösung eine flockige Ausscheidung in Essigsäure unlöslich, dagegen löslich auf Zusatz von Alkali. Die Fällung, die mit Essigsäure direct in der Flüssigkeit entstand, war im Ueberschuss der Säure unlöslich, dagegen löslich in essigsaurem Natron.

Das Filtrat der mit Essigsäure ausgefällten Flüssigkeit, gab weder mit Alkohol noch mit essigsaurem Blei und Ammoniak Fällung.

Nach diesen Versuchen schien die gelöste Substanz Chondrin zu sein, und mithin in der Lingulaschaale chondrogene Substanz vorzukommen. Zur sicheren Constatirung dieses Stoffes wurde das Verhalten der Lösung gegen Alaun geprüft, was sich für Chondrin entschied, sowie auch die Eigenschaften der Chondrinlösungen, beim Verdampfen zu coaguliren, in Berücksichtigung gezogen. Der Rest der vorhandenen Lösung zeigte wirklich beim Verdampfen eine deutliche Gallerte, die sich leicht in Alkali löste.

Die Gegenwart von Chondrin in der Schaale veranlasste mich sofort, zu erforschen, ob nicht in anderen Körpertheilen der Lingula ebenfalls Chondrin vorkomme, wozu zunächst die oft in ziemlicher Länge vorkommenden Stiele zum Anheften geeignet schienen.

Die innern Höhlen, aus 2 Schichten, einer äussern Hornschicht und einer innern zarten Schicht bestehend, welche letztere den Muskelcylinder umgiebt, wurden in zerkleinertem Zustande zu wiederholten Malen in der oben angegebenen Weise mit Wasser behandelt. Die vereinigten Flüssigkeiten, die ebenfalls ein schwaches Opalesciren zeigten, gaben ebenfalls die für das Chondrin charakteristischen Reactionen und

zwar bedeutend schärfer. Leider war es unmöglich, solche Mengen Chondrins zu erhalten, um durch Elementaranalysen den sicheren Beweis liefern zu können, dass diese Substanz wirklich Chondrin sei oder um die Zersetzungsproducte des Chondrins mittelst Einwirkung verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure darzustellen.

Die Frage, ob überhaupt der Organismus der Brachiopoden im Stande ist, die chondrogene Substanz zu erzeugen, ist kaum zu beantworten, da leider über die Bildung des Chondrins im Organismus, sowie über seine weiteren Umwandlungsprocesse nichts Sicheres bekannt ist und nur mit grosser Wahrscheinlichkeit behauptet werden kann, dass die Albuminate das Material zur Bildung der Knorpelsubstanz liefern.

Beim Kochen der Schaale mit Wasser zum Zwecke der Extraction des Chondrogens blieb ein Rückstand, aus anorganischen und organischen Bestandtheilen gebildet, zurück, der zunächst durch Einlegen in verdünnte Salzsäure von den anorganischen Stoffen befreit wurde. Es blieb eine aschenfreie hornartige Substanz zurück, die weder beim längeren Kochen mit Wasser eine weitere Veränderung erlitt, noch in Alkohol, Aether und verdünnten Säuren löslich war. Alkalien waren ebenfalls ohne alle Einwirkung sowohl in der Kälte nach achttägiger Maceration, noch nach dreitägigem Kochen.

Koet, der auch die organischen Substanzen der äusseren oder Kalksäckchenschichte von *Unio* und *Anodonta* genauer untersuchte, nimmt an, das diese Substanz mit Chitin identisch sei wegen ihrer Unlöslichkeit in Essigsäure, Alkohol, Kalilösung, sowie besonders wegen des Niederschlages, den Gerbsäure in der sauren Lösung nach der Neutralisation mit Ammoniak giebt. Seine Elementaranalyse der Suhstanz, die zwar keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen kann, ergab:

C	49,773
H	6,406
N	6,310
O	37,511
	100,000

Der Stickstoffgehalt 6,310 zeigt wenig Differenz von dem Stickstoffgahalt, der in den Analysen von Lehmann (6,493) und Schmidt (6,56) angegeben ist.

Mir gelang es nicht, die für Chitin charakteristischen Erscheinungen mit der Substanz zu erhalten, welche die absolute Unlöslichkeit in Alkohol etc. zeigte. Weder die Entwicklung von Ammoniak bei gleichzeitigem Auftreten von Traubenzucker, noch die Reaction mit Gerbsäure in der salzsauren Lösung traten ein.

Eine Elementaranalyse war leider auch hier wegen Mangel an Material unmöglich; doch erlaube ich mir die Frage, ob hier nicht das von Fremy als Bestandtheil der Muschelschaalen beschriebene Conchiolin oder auch die von Schlossberger im Byssus der *Acephalen* gefundene Substanz vorliege.

Sobald mir wieder neues Material zur Verfügung steht, werde ich meine Untersuchungen fortsetzen und womöglich auf andere Brachiopoden ausdehnen. Zum Schluss bemerke ich noch, dass ich mit der Untersuchung der Bestandtheile der Holothurienhaut beschäftigt bin, worüber ich seiner Zeit Mittheilung machen werde.

Würzburg, im November 1867.

LXIV.

Ueber die Identität von Hydrocarotin und Cholesterin.

Von

Dr. A. Froehde.

Das Hydrocarotin wurde von Boedeker*) aus der rothen Mohrrübe dargestellt und später von Husemann seinen

*) Als gelegentlich der Darstellung des Carotins das einmal mit Schwefelkohlenstoff behandelte carotinhaltige Coagulum zufällig in flacher Lage an der Luft ausgebreitet wurde, bekleidete es sich nach einiger Zeit mit einer weissen Efflorescenz, die aus dünnen Lamellen bestand, welche einzeln die Grösse eines Viertelquadratzolls erreichten. Diese Schuppen waren sehr leicht löslich in kochendem Alkohol. (Ann. d. Chem. u. Pharm. **117**, 200.)

physikalischen und chemischen Eigenschaften nach weiter untersucht. Es wurde von ihnen aus den Abkochungen mit 80procentigem Weingeist aus dem Coagulum des Mohrrübensaftes erhalten und zeigte folgende Eigenschaften. Es krystallisirte in dünnen Lamellen aus Schwefelkohlenstoff, die sich leicht in kochendem Alkohol lösten und aus Aether in rhombischen Tafeln. Concentrirte Schwefelsäure färbte die weissen Blättchen feurigroth und nahm eine hochrothe Färbung an; den Joddämpfen in directem Sonnenlicht ausgesetzt, wurden sie dunkler und zuletzt schwarz. Aus der Analyse berechnete sich die Formel $C_{18}H_{30}O$. Es lieferte Chlor-, Brom- und Jodsubstitute. Nach den analytischen Daten liessen sich für das Chlorsubstitut die Formel $C_{18}H_{26}Cl_4O$, für das Jodsubstitut $C_{18}H_{29}JO$ und für das Bromsubstitut $C_{18}H_{27}Br_3O$ aufstellen. Das Bromsubstitut gab mit Kalihydrat behandelt, einen rothen Körper, der grosse Aehnlichkeit mit dem Carotin zeigte und aus dem die Formel des letzteren zu $C_{18}H_{24}O$ abgeleitet wird, wobei aber die Analyse des aus diesem Bromsubstitut erhaltenen Körpers fehlt.

Durch seine Löslichkeit in kaltem und warmem Alkohol, in Aether, durch die Reactionen gegen Schwefelsäure und gegen Jod und durch seine Krystallformen zeigt das Hydrocarotin eine grosse Aehnlichkeit mit dem Cholesterin. Man fühlt sich zunächst geneigt anzunehmen, beide seien homologe Verbindungen, die im Thier- und Pflanzenorganismus vorkommen können und die, sobald man das Cholesterin seiner inneren Natur nach kennt, sich darstellen lassen müssen. In diesem Fall könnte die Formel des Hydrocarotins $C_{18}H_{28}O$ sein:

$$C_{18}H_{28}O + C_8H_{16} = C_{26}H_{44}O.$$

Aber bei Aufstellung dieser Formel ist der gefundene Kohlenstoff zu hoch, der Wasserstoff zu niedrig, denn es ergiebt:

	die Berechnung	das Experiment		
C_{18}	83,08	82,20	82,40	82,36
H_{28}	10,77	11,64	11,50	11,45
O	6,15	6,16	6,10	6,21

Dagegen wird das Verhältniss der Aequivalente von Kohlenstoff zu Wasserstoff genau durch die Zahlen 26 : 44

ausgedrückt, was zur Formel des wasserfreien Cholesterins hinzuleiten scheint.

	Cholesterin	Hydrocarotin im Mittel
C	83,87	82,22
H	11,83	11,53
O	4,30	6,15

Indess stimmen Versuch und Theorie so wenig, dass es scheint, als wenn man an eine Identität nicht denken könne. Diese anscheinende Schwierigkeit beseitigt sich aber durch die bekannte Thatsache, dass das krystallisirte Cholesterin leicht einen Theil seines Wassers verliert, so dass sein Wassergehalt gewöhnlich durch den Versuch geringer gefunden wurde, als die Rechnung verlangt. Der Wassergehalt des Cholesterins aus den Erbsen (Kolbe, Ann. d. Chem. u. Pharm. **122**, 254) ergab sich beispielsweise zu 4,2 p.C., während er nach der Rechnung zu 1 H_2O = 4,62 sein musste.

Schwendler und Meissner (Ann. d. Chem. u. Pharm. **127**, 105) erhielten, als sie eine ätherische Lösung von Cholesterin mit Alkohol versetzten und der Krystallisation überliessen, schöne wohlausgebildete Krystalle, welche bei 100° im Mittel von vier Bestimmungen 2,83 p.C. Wasser verloren. Bei längerem Stehen über Chlorcalcium gaben sie sogar bei gewöhnlicher Temperatur ihr Wasser ab. Der Wasserverlust von 2,83 p.C. entspricht einem Hydrat von $2C_{26}H_{40}O + H_2O$. Berechnet man dieses Hydrat auf 100 Theile, so erhält man ziemlich genau dieselben Zahlen, wie sie die Analysen des sogenannten Hydrocarotins ergeben.

	$C_{26}H_{44}O + {}^1/_2H_2O$ *)	Hydrocarotin
C	81,89	82,22
H	11,81	11,53
O	6,31	6,15

Es wird nicht angegeben, dass das Hydrocarotin bei 100° getrocknet sei. Wäre diess der Fall, so ist die Interpretation, es sei dasselbe ein Hydrat des Cholesterins, unzulässig. Der zu hohe Sauerstoff der Analysen muss dann durch Beimengung eines anderen Körpers erklärt werden; es liegt nahe, dass

*) Schwendler und Meissner (a. a. O.) geben dem wasserhaltigen Cholesterin die Formel $C_{84}H_{72}O_3 + 2HO$. Obige Formel verlangt einen Wasserverlust von 2,62 p.C. Gef. 2,83.

diese Beimengung Pflanzenwachs sein könne, wie denn überhaupt es sich vermuthen lässt, dass die Körper, die man mit dem Namen Pflanzenwachs bezeichnet, cholesterinhaltig seien.

Das Hydrocarotin ist also mit grosser Wahrscheinlichkeit Cholesterinhydrat; in einer früheren Arbeit (Karsten, Botanische Untersuchungen I, 43—47 und Arch. d. Pharm. von Bley und Ludwig, **126**, 193) ist dargethan, dass Cholesterin im Saamen von *Daucus Carota* und mit einem rothen Farbstoff imprägnirt in den rothen Abarten derselben vorkomme. Ist beides der Fall, so müssen die Chlorungsproducte der einen und andern Verbindung einander gleich sein: und mit denen des Cholesterins übereinstimmen.

In der That geben Hydrocarotin und Carotin Chlorderivate von demselben Chlorgehalt, jenes nahm nahezu 55,86 p.C. Chlor auf und sein Chlorsubstitut lieferte 37,06 p.C. Chlor; dieses vermehrte durch Chloraufnahme sein Gewicht um 55,36 p.C. und das Chlorungsproduct enthielt 35,5, ein anderes 35,11 p.C. Chlor. Letzteres war entstanden, indem Hydrocarotin in Wasser suspendirt und mit Chlor behandelt worden war.

Diese Chlormengen stimmen nicht zu denen des bekannten Chlorsubstituts von Cholesterin, welches die Formel $\mathrm{C_{26}H_{37}Cl_7O}$ besitzt und 40,51 p.C. Chlor oder eine Zunahme von 64,94 p.C. verlangt. Allein Schwendler und Meissner erwähnen ausdrücklich (a. a. O.), dass bei weniger langem Einleiten von Chlor das Product weniger Chlor enthält. Es ist auch kein Grund vorhanden, wesshalb es nicht noch andere Chlorsubstitute als $\mathrm{C_{26}H_{37}Cl_7O}$ geben sollte.

Die Formel $\mathrm{C_{26}H_{38}Cl_6O}$ verlangt 36,61 p.C. Chlor und eine Gewichtszunahme von 55,64 p.C., was besser mit den analytischen Daten stimmt.

	Ber.	Gef.		
	$\mathrm{C_{26}H_{38}Cl_6O}$	Carotin	Hydrocarotin	
Chlor . . .	36,61	37,06	35,5	35,11
Zunahme .	55,64	55,86	55,36	

Dieses Product, für welches die Formel $\mathrm{C_{26}H_{38}Cl_6O}$ passt, kann auch ein Gemenge von $\mathrm{C_{28}H_{37}Cl_7O}$, dem bekannten

Chlorsubstitut des Cholesterins und $C_{26}H_{39}Cl_5O$ sein, welches letztere dann für sich noch nicht dargestellt sein würde. Das Bromproduct, dem die Formel $C_{18}H_{27}Br_3O$ zugeschrieben wird, würde als Cholesterinsubstitut aufgefasst, die Formel $C_{26}H_{40}Br_4O$ besitzen.

Das Hydrat des sogenannten Hydrocarotins, wie es aus Alkohol erhalten wird, stimmt seinen Eigenschaften nach ganz gut mit dem Cholesterinhydrat, $C_{26}H_{44}O + H_2O$, überein. „In der alkoholischen Flüssigkeit, aus der sich am Boden des Gefässes Krystalle abgesetzt hatten, schwimmen gleichzeitig farblose, äusserst dünne und deshalb irisirende bis zu 4‴ lange, rhombische Blättchen, die beim Herausfischen nach einiger Zeit roth wurden, und rasch in Benzin gelöst, auf einem Uhrgläschen in dieser Lösung der Verdunstung überlassen, farblose, ungewöhnlich scharfausgebildete rhombische sechsseitige Prismen, wahrscheinlich wasserhaltig, lieferten. Mit concentrirter Schwefelsäure wurden sie blau, aber nach einigen Tagen trat die blaue Färbung nicht mehr ein.“ (Husemann a. a. O.) Die von mir erhaltenen Blättchen hatten ganz das Aussehen von Cholesterinblättchen und konnten allerdings nicht ganz rein von dem rothen Farbstoff erhalten werden. „Eisenchlorid ertheilte der weingeistigen Lösung eine bei auffallendem Licht grünlich erscheinende Färbung.“ Die Krystallformen des Hydrocarotins waren „äusserst dünne, nicht biegsame Blättchen oder flache rhombische Tafeln, ähnlich einigen Formen der Hippursäure mit Seidenglanz.“ (Husemann a. a. O.)

Sechsseitige Prismen hat man auch am Cholesterin beobachtet. Dieselben als eine dimorphe Form des Cholesterins anzusehen, ist nicht hinlänglich bewiesen. Es sind diese langgestreckten sechsseitigen Täfelchen nur die gewöhnliche rhombische Form mit 2 Flächenabstumpfungen. Lehmann (Physiologische Chemie 2, 351) beobachtete am Cholesterin des Eidotters parallelopipedische Blätter, deren Winkel von denen am Cholesterin beobachteten verschieden waren. „Während die Cholesterintafeln meistens einspringende Winkel bilden, sind bei diesen langen Tafeln die spitzen Winkel

schief abgestumpft; aus alkoholisch-ätherischer Lösung scheiden sich diese bei langsamem Verdunsten in schönen federartigen Gruppen ab.“ Es sind diess jedenfalls die in die Länge gezogenen Tafeln, die sich am Cholesterin der Mohrrübe zeigen.

Das Cholesterin, das wahrscheinlich dem zwei- und eingliedrigen (monoklinoëdrischen) System angehört, besitzt also folgende mikroskopische Hauptformen:

1) Rhombische Tafeln mit Winkeln von 100 und 80°, nach den Messungen von C. Schmidt $100^1/_2$ und $79^1/_2$°.

2) Rhombische Tafeln mit Winkeln von 140 oder 139° und 40 oder 41°.

3) Sechsseitige Tafeln mit Winkeln von 138 bis 140° und 100 bis 101°, welche aus den Rhomben mit Winkeln von 100 und 80° dadurch entstehen, dass die spitzen Winkel von $79^1/_2$° durch Flächen der Diagonalzone abgestumpft werden.

4) Drei-, Vier-, Fünfseite mit den spitzen Winkeln von circa 50°, d. h. dem Winkel 138 bis 140° — R = 48 bis 50°. Diese Formen finden sich natürlich gebildet in der Mohrrübe und lassen sich aus dieser durch Benzin künstlich erhalten. Solche Krystallformen waren bisher noch nicht beobachtet.

5) Durch Verlängerung der Krystalle nach den Diagonalen, namentlich der rhombischen Tafeln, entstehen Nadeln, wie sich solche sehr häufig in der Mohrrübe finden und aus Benzin erhalten werden können.

Die gefärbten Krystalle, die man durch Benzin aus der Mohrrübe erhält, d. h. mit Farbstoff imprägnirtes Cholesterin, zeichnen sich ausserdem noch durch Krümmung der Flächen aus.

Das Ei und Samenkorn enthalten als wichtigste organische Verbindungen Albuminate, Fette, Kohlehydrate und Amide, deren Vorhandensein im Samenkorn Boussingault dargethan hat. Hierzu kommen noch Cholesterin und die Farbstoffe. Auch die Wurzeln und unterirdischen Stengel der Culturgewächse, d. h. die Organe, welche die Reservestoffe für die Vegetation des folgenden Jahres herangebildet

haben, zeichnen sich durch diese physiologisch höchst wichtigen Verbindungen aus*).

Nachschrift. Dieser Aufsatz, dessen Veröffentlichung ich gleich nach dem „Beitrag" vor hatte und die sich ohne meine Absicht verzögerte, vervollständigt die früheren Angaben des Beitrags, nimmt jedoch keine Rücksicht auf die Bemerkungen Husemann's (Arch. d. Pharm. **129**, 30 und Zeitschr. f. Chem. 1867, S. 190), die mir erst am 6. December zu Gesicht gekommen sind.

Luckau, den 10. December 1867.

LXV.

Ueber die Umwandlung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Phenole.

Von

Ad. Würtz.

(Compt. rend. t. **64**, p. 749.)

Es ist bekannt, wie leicht rauchende Schwefelsäure auf Benzol, Toluol und Naphtalin einwirkt. Die hierbei entstehenden Producte, die phenylschweflige Säure, toluylschweflige Säure und naphtylschweflige Säure bilden sich durch Vereinigung von 1 Molekül Schwefelsäure mit 1 Molekül des Kohlenwasserstoffs; aber man kennt unter dem Namen Disulfonaphtalinsäure auch eine Säure, die durch Zusammentreten von 2 Mol. Schwefelsäure mit 1 Mol. Naphtalin entsteht, wobei 2 Mol. Wasser austreten.

Die phenylschweflige Säure und die ähnlichen Säuren sind der äthylschwefligen Säure, die durch Oxydation des Mercaptan erhalten wird, sehr ähnlich. Wie diese Säure verhalten sie sich merkwürdig stabil und widerstehen vollständig einer langdauernden Einwirkung von überschüssiger

*) Ueber den Farbstoff der rothen Mohrrübensorten, der den Reactionen nach mit den rothgelben Farbstoffen vieler Früchte, mit dem Xanthogen der Blüthen, dem Scoparin und wahrscheinlich auch mit dem Xanthophyll übereinstimmt, behalte ich mir eine weitere Mittheilung vor.

kochender Kalilauge. Diese Widerstandsfähigkeit ist eine Verschiedenheit zwischen diesen Säuren und der Aethylschwefelsäure und der Analogen, welche von den ersten nur durch ein Atom Sauerstoff abweichen und die sich sehr leicht in Sulfate und Alkohole zerlegen. Schmilzt man aber die phenylschweflige Säure und ihre Analogen mit kaustischem Kali, so zeigen sie eine ähnliche Zersetzung: sie geben Sulfite und die entsprechenden aromatischen Alkohole. Die Einwirkung tritt ein, wenn man die Kalisalze mit überschüssigem kaustischen Kali, am besten im Oelbade, auf 250—300° erhitzt. Auch kann man das Gemenge in kleinen Portionen im Silbertiegel schmelzen, nur muss man hierbei gut umrühren und darf die Temperatur nicht zu hoch steigen lassen. Nach dem Erkalten löst man in Wasser und zersetzt die Lösung durch Salzsäure. Hierbei bildet sich eine beträchtliche Menge schwefliger Säure. Die saure Flüssigkeit, auf der eine ölige Masse schwimmt bei Anwendung von Phenol und Kresol, wird nach dem Erkalten mit Aether behandelt. Die ätherische Flüssigkeit wird mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und im Wasserbade eingedampft. Hierbei bleibt der aromatische Alkohol zurück, der leicht weiter gereinigt werden kann.

Ich erhielt die Phenylsäure in reichlicher Menge als krystallinische farblose Masse, bei 186° siedend.

Die Kresylsäure (Kresol) bildete ein Oel, das bei gewöhnlicher Temperatur nicht fest wurde und das im höchsten Grade den unangenehmen durchdringenden Geruch und brennenden Geschmack des Kreosots zeigte.

Dieser Körper wurde zuerst durch Destillation im luftleeren Raum von einer kleinen Menge eines festen und krystallinischen Körpers getrennt. Die Kresylsäure ging unter 20 Mm. Druck ungefähr bei 130° über. Nachdem sie in einem Kohlensäurestrome destillirt worden war, destillirte sie zwischen 194 und 204° über. Die Portion, die bei 200—204° überging, wurde analysirt und gab

	Ber.	Gef.
Kohlenstoff	77,77	77,7
Wasserstoff	7,40	7,4

Auch das naphtalinschwefelsaure Kali wird bei höherer Temperatur durch überschüssiges Kali zersetzt unter Bildung von schwefliger Säure und eines festen Körpers, welcher wahrscheinlich der Naphtylalkohol ist.

LXVI.

Ueber die Polymeren des Acetylen.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. t. 63, p. 479 und 515.)

Der grösste Theil der organischen Verbindungen lässt sich in zwei Fundamentalreihen ordnen, in die Reihe der Fettstoffe, in welchen das Gewicht des Kohlenstoffes nahe oder genau das Sechsfache des Wasserstoffs beträgt und in die Reihe der aromatischen Stoffe, in welchen das Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff nahe oder genau das Doppelte des vorhergehenden ist. Ich will nur daran erinnern, dass die aromatische Reihe den grössten Theil der ätherischen Oele und der daraus entstehenden Säuren, die Phenole, die Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers, das Anilin, wahrscheinlich auch viele Alkaloide und Farbstoffe und endlich die Bestandtheile fast aller Balsame, Harze u. s. w. umfasst. Alle diese Verbindungen knüpfen sich theoretisch an das Benzol, viele auch experimentell. Das Benzol ist der Mittelpunkt der ganzen Reihe. Daraus ergiebt sich die Wichtigkeit der Synthese dieses Körpers.

Ich habe schon 1851 gezeigt, dass das Benzol durch Einwirkung der Hitze auf Alkohol entsteht. Da nun der Alkohol sich aus dem ölbildenden Gase und letzteres sich aus seinen Elementen darstellen lässt, so ist die Synthese des Benzols aus Kohlenstoff und Wasserstoff bewiesen. Aber die Verbindung entstand nur unter verwickelten Bedingungen, die kaum seine Constitution erklären.

Meine Untersuchungen über das Acetylen liessen mich glauben, dass dieser Kohlenwasserstoff der wahre Erzeuger

des Benzols sein möge, zumal da es sich nur durch sein Condensationsverhältniss vom Benzol unterscheidet.

Eine Bestätigung dieser Annahme scheint die Zersetzung des Chloroforms und Bromoforms durch Kupfer in der Rothgluth zu geben. Bei der Zersetzung des Chloroforms bildet sich Acetylen,

$$2C_2HCl_3 + 6Cu_2 = C_4H_2 + 6Cu_2Cl,$$

während Bromoform eine gewisse Menge Benzol liefert,

$$3(2C_2HBr_3 + 6Cu_2) = C_{12}H_6 + 3(6Cu_2Cl).$$

Hierbei scheint sich das Benzol aus dem entstehenden Acetylen durch Condensation des letzteren zu bilden.

In Nachstehendem will ich zeigen, dass man auch direct durch Condensation des freien Acetylens Benzol in grosser Menge erzeugen kann.

Erhitzt man Acetylen in einer gebogenen Glasröhre bis nahe zum Schmelzen des Glases, so wandelt sich dasselbe nach und nach in polymere Körper um. Ich sammelte aus vielen Versuchen eine zur Prüfung genügende Menge einer gelblichen Flüssigkeit, die ich der fractionirten Destillation unterwarf. Hierbei erhielt ich eine Reihe von Polymeren des Acetylens, wie Benzol, Styrol, Reten. Das Benzol bildete fast die Hälfte des ganzen Products und konnte als solches leicht an folgenden charakteristischen Reactionen erkannt werden.

1) Siedepunkt gegen 80°.

2) Geruch.

3) Unveränderlichkeit durch concentrirte Schwefelsäure.

4) Nach Behandlung mit dieser Säure ist es unveränderlich durch Jod, und Brom greift es nicht sogleich an.

5) Mit Chlor dem Sonnenlichte ausgesetzt gab es schnell das Chlorür, $C_{12}H_6Cl_6$ (Mitscherlich), eine höchst charakteristische Verbindung.

6) Rauchende Salpetersäure wandelt es in der Kälte gänzlich in Nitrobenzol um, das mit Eisenfeile und Essigsäure Anilin lieferte, welches letztere durch Chlorkalk die bekannte Blaufärbung zeigte. Letztere Reactionen sind so empfindlich, dass sie schon bei Anwendung von 30 C.C., ja 10 C.C. Acetylen sich zeigen.

Diese Thatsachen erklären, warum bei der Einwirkung

der Hitze auf organische Körper immer Benzol und Acetylen neben einander entstehen, ja das auf pyrogenem Wege erhaltene Acetylen enthält selbst, nachdem es in Verbindung mit Kupfer gewesen ist, noch Spuren von Benzol. Es genügt, 1 Liter des Gases mit 3 bis 4 C.C. rauchender Salpetersäure zu schütteln, um hierbei so viel Nitrobenzol zu erhalten, dass sich dasselbe durch die Bildung von Anilin etc. nachweisen lässt. Um darzuthun, dass das Nitrobenzol wirklich aus praeexistirendem Benzol entstanden, wurde derselbe Versuch mit dem von Benzol befreiten Acetylen wiederholt und hierbei keine Spur von Nitrobenzol erhalten. Mit diesem gereinigten Acetylen wurde die Synthese des Benzols, wie oben angegeben, leicht bewerkstelligt.

Aus allen diesen Thatsachen geht hervor, dass das Benzol als Triacetylen betrachtet werden muss. Es kann durch directe Condensation des Acetylens erhalten werden, und da dieses sich direct aus seinen Elementen darstellen lässt, so ist die Synthese des Benzols aus seinen Elementen bewiesen.

Ausser dem Benzol, dem Hauptproducte bei der Condensation des Acetylens bilden sich noch andere Körper. Die Flüssigkeit, die ich hierbei erhielt, begann bei 50° zu sieden, und gab zuerst einen flüssigen, leichtbeweglichen und sehr flüchtigen Kohlenwasserstoff von durchdringendem Knoblauchgeruch. Von concentrirter Schwefelsäure wurde derselbe unter Rothfärbung absorbirt und zerstört. Der Körper ist wahrscheinlich Diacetylen:

$$C_8H_4 = 2C_4H_2.$$

Doch fehlte es mir an Material, um ihn genau untersuchen zu können.

Nach diesem Körper destillirt Benzol oder Triacetylen,

$$C_{12}H_6 = 3C_4H_2.$$

Von 90° steigt der Siedepunkt rasch auf 135°. Zwischen 135 und 160 konnte ich Styrolen oder Tetracetylen aufsammeln,

$$C_{16}H_8 = 4C_4H_2.$$

Es macht dies ungefähr $^1/_5$ des ganzen Products aus und ist, wie Versuche zeigten, vollständig mit dem aus zimmtsaurem Kali bereiteten identisch.

Nach der Destillation des Styrolens steigt der Siedepunkt

rasch auf 210°. Das zwischen 210 und 250° übergehende Product wurde gesondert aufgesammelt. Da es flüssig blieb, wurde es in eine Kältemischung gebracht, wobei sich ein krystallinischer Körper abschied, der sich bei der Untersuchung als Naphtalin erwies.

Ich glaube, dass die Flüssigkeit, aus welcher sich derselbe ausgeschieden hatte, aus Pentacetylen besteht,

$$C_{20}H_{10} = 5C_4H_2,$$

das sich direct aus dem Acetylen gebildet, bald aber unter Wasserstoffabgabe wieder zersetzt hat,

$$C_{20}H_{10} = C_{20}H_8 + H_2.$$

Auch bildet sich Naphtalin, aber in viel geringerer Menge, wenn reines Acetylengas durch eine lebhaft rothglühende Röhre geleitet wird, wobei letzteres fast ganz in Kohlenstoff und Wasserstoff zerfällt.

Zwischen 250 und 340° gehen verschiedene Flüssigkeiten über, welche ausgezeichnete Fluorescenz zeigen. Aus diesen konnten durch Abkühlen keine Krystalle erhalten werden. Obgleich ich dieselben nicht näher untersucht habe, so glaube ich doch, dass sie die sechs-, sieben- und achtfach condensirten Kohlenwasserstoffe enthalten.

Nahe am Siedepunkt des Quecksilbers destillirt in ansehnlicher Menge ein in glänzenden Blättchen krystallisirter Kohlenwasserstoff, der noch mit Flüssigkeit verunreinigt ist. Es zeigte der Körper nach der Reindarstellung alle Eigenschaften des Reten, $C_{36}H_{18}$. Nach seiner Bildungsweise muss das Reten als das Enneacetylen,

$$C_{36}H_{18} = 9C_4H_2,$$

betrachtet werden. Die in der Retorte bleibenden Theersubstanzen wurden nicht weiter untersucht.

LXVII.

Flüssige Kohlenwasserstoffe als Destillationsproducte einer Kalkseife.

Von

C. M. Warren und F. H. Storer.

(Auszug aus Mem. of the Americ. Acad. Vol. IX, p. 177.)

Vor der Entdeckung der reichen Petroleumquellen mittelst Bohrlöchern war in einer Zeit die Nachfrage nach jenem Brennstoff so gross, dass der amerikanische Markt sie nicht befriedigen konnte. Einer der Vf. hatte die Beobachtung gemacht, dass ein ganz gutes Surrogat dafür aus den wohlfeilen Fischölen des Handels sich darstellen lasse, wenn man letztere mit Kalk verseife und die Seife der trockenen Destillation unterwerfe. Die Versuche wurden in grösserem Maassstabe ausgeführt und es würde sich daraus eine bedeutende technische Industrie entwickelt haben, wenn nicht inzwischen die wohlfeilere Gewinnung von Petroleum durch Bohren artesischer Brunnen Platz gegriffen hätte. Inzwischen sind die bei jenen Versuchen gewonnenen Resultate nicht ohne wissenschaftliches Interesse, und wir theilen das dahin Einschlägige kurz mit.

Als Fischöl wurde das sogenannte Menhaden-Oel benutzt (von *Alosa menhaden*, einer Art Häring), dieses mit Kalkmilch vermischt und mittelst eingeblasenen Dampfs die Verseifung bewerkstelligt. Nach Ablassen des Glycerinwassers trocknete man die mit beträchtlichem Ueberschuss von Kalkhydrat untermengte Seife und destillirte sie in eisernen Gefässen schliesslich bei Rothgluth.

Das Destillat bestand aus dunkelbraunen Kohlenwasserstoffen von eigenthümlich widerlichem Geruch und der Consistenz der rohen Steinkohlenöle und schwamm auf übergegangenem Wasser. Zuerst wurde es im Wasserdampfstrahl rectificirt und hierauf das Destillat mit Vitriolöl und Natronlauge gereinigt und wieder im Dampfstrahl übergezogen. Das nun so Gereinigte glich in allen Beziehungen dem raffinirten

Steinkohlenöl und dem Petroleum. Der Rückstand der ersten Rectification war ein dickes Fett, woraus leicht viel Krystallisirbares zu erhalten gelang; aber die Vf. haben ihre Aufmerksamkeit nicht darauf gewandt.

Die rohen flüssigen Kohlenwasserstoffe wurden nach 4jährigem Stehen einer fractionirten Destillation unterworfen nach dem Verfahren Warren's (dies. Journ. 98, 285). Es gingen unter 220° etwa 20 p.C. über und diese wurden in zwei Fractionen bei 120° und 220° erhalten.

Durch 75malige fractionirte Destillation dieses Products sonderten die Vff. mindestens 16 Substanzen von constantem Siedepunkt, die aber nach ihrem Verhalten gegen Natrium und durch ihren Geruch sich als bisher nicht von den Vff. angetroffene und nicht reine Verbindungen auswiesen. Es wurde daher ein Reinigungsverfahren eingeschlagen, welches in der 3- oder 4maligen Behandlung mit mässig concentrirter Schwefelsäure (2 Vol. $\dot{H}\ddot{S}$ und 1 Vol. Wasser), hernach mit verdünnter Lauge, dann mit Kalistücken bestand und zuletzt destillirte man über Natrium. Bisweilen reinigte man auch mit concentrirter Schwefelsäure.

Auf diese Weise stellte sich heraus, dass von den genannten 16 Substanzen 4 zur Benzolreihe, 4 zur ölbildenden Gasreihe, 4 zu einer damit isomeren Reihe und die letzten 4 zu den von Schorlemmer studirten Hydriden gehörten.

Die Reihenfolge, ihrer Flüchtigkeit gemäss, war diese:

Amylen, $C_{10}H_{10}$. Zwischen 33,5—55° gingen etwa 100 C.C. Flüssigkeit über, davon betrug der Antheil, der zwischen 35 bis 37 überging, 25 C.C. und bestand aus Amylen. In dem Antheil von 37—41° war höchstwahrscheinlich etwas von Schorlemmer's und Warren's *Amylwasserstoff* (Siedepunkt 38°) enthalten, aber überaus wenig.

Caproylen, $C_{12}H_{12}$, und *Caproylhydrür*, $C_{12}H_{14}$, finden sich in der Fraction zwischen 64,5°—71°, welche nach mehrmaliger Fractionirung zwischen 65,5—66° das Caproylen (Dampfdichte 3,001, berechnet 2,9046), spec. Gew. 0,6938 bei 0°, lieferte, und zwischen 67,5—68° das Caproylhydrür. Durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure gelang die Scheidung beider von einander, indem das abgehobene Liquidum bei

68—69° (corrig.) siedete und die Zusammensetzung des Caproylhydrürs auswies.

Benzol, $C_{12}H_6$, fand sich in dem Antheil von 200 C.C. die zwischen 80° und 81° erhalten wurden. Es war Reinigung durch concentrirte Schwefelsäure erforderlich, welche sich schwärzte, und nachherige Behandlung mit Natrium.

Oenanthylen, $C_{14}H_{14}$. Die Fraction zwischen 90 und 94° (300 C.C.) schwärzte sich mit Schwefelsäure stark und diese entwickelte bei nachherigem Zusatz von Wasser einen ätherischen Geruch. Das Abgehobene, über Natrium 8mal destillirt, siedete bei 93—95° und darin war Oenanthylen mit der Dampfdichte 3,4445 (berechnet 3,389). Sein corrigirter Siedepunkt mag ein wenig unter 95° liegen.

Oenanthylhydrür, $C_{14}H_{16}$, befand sich in dem Antheil zwischen 97 und 98°, aus welchem es durch mühselige Reinigung mit Schwefelsäure und Natrium endlich rein gewonnen wurde. Es hatte den Siedepunkt 97,8 (corrig.), spec. Gew. = 0,7085 bei 0° und die Dampfdichte 3,5616 (berechn. 3,458).

Toluol, $C_{14}H_8$, liess sich leichter aus der Fraction 110 bis 111° isoliren, wiewohl es schwer hielt, es rein genug für die Analyse zu erhalten. Aber das daraus dargestellte Toluidin, welches mit Arsensäure einen prächtigen Farbstoff lieferte, gab keine Reaction auf Anilin (mit Chlorkalk).

Caprylen und *Caprylhydrür*, $C_{16}H_{16}$ und $C_{16}H_{18}$, isolirten die Vff. aus dem reichlichen Antheil (800 C.C.) zwischen 117 und 127°. Bei Behandlung mit Schwefelsäure zeigte sich wieder der unangenehme Geruch der rohen Kohlenwasserstoffe. Die über Natrium rectificirten Theile schieden sich bei 121—122°, bei 123—124° und 125—126°. Bei 121—122° erhielt man Caprylen von 0,7433 spec. Gew. bei 0°; bei 123 bis 124° ein solches mit der Dampfdichte 3,9756 (ber. 3,873) und spec. 0,7396 bei 0°. Die Analysen aber zeigen immer noch einen Ueberschuss an Wasserstoff über die Formel $C_{16}H_{16}$, also die Anwesenheit eines Hydrürs. Dieses wurde aus dem Antheil von 126° Siedepunkt durch Behandlung mit Schwefelsäure etc. unter viel Verlust abgeschieden. Das mit der theoretischen Formel ganz nahe übereinstimmend zusammengesetzte Caprylhydrür hatte den Siedepunkt 128—129°.

Xylol, $C_{16}H_{10}$, suchte man aus der Fraction von 140—144° durch Behandlung mit Schwefelsäure u. s. w. zu isoliren. Aber trotz aller Bemühungen gelang es nicht, dasselbe frei vom Caprylhydrür zu erhalten.

Pelargonen, $C_{18}H_{18}$, fand sich in der Fraction 148—150°, aus welcher es nach vollendeter Reinigung mit 153° (corrig.) Siedepunkt abgeschieden wurde. Dampfdichte 4,557 (berechnet 4,357); spec. Gew. 0,7618 bei 0°.

Isocumol, $C_{18}H_{12}$, } . Aus der Fraction zwischen 165 und
Rutylen, $C_{20}H_{20}$, }
174° liessen sich mit vieler Mühe Isocumol und Rutylen nachweisen.

Letzterer Kohlenwasserstoff hat den Siedepunkt 174 bis 175° (corrig.), die Dampfdichte 4,9166 (berechnet 4,841) und des spec. Gew. = 0,9712 bei 0°. Das Isocumol konnte nicht rein genug für die Analyse gewonnen werden, aber die zahlreichen fractionirten Destillationen der Antheile des niedern Siedepunkts lassen den Schluss zu, dass der Kohlenwasserstoff, $C_{18}H_{12}$, mit 170° Siedepunkt anwesend war, wenn man nicht in ihm eine neue Verbindung, wie sie Fittig und Tollens im Aethylphenyl etc. beobachteten, darin annehmen will. Die Trennung der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe ist deshalb so schwierig, weil sie besonders geneigt sind, die höheren wasserstoffreicheren Kohlenwasserstoffe zurückzuhalten.

Margarylen, $C_{22}H_{22}$, befand sich in dem Antheil von 193 196° und wurde nach der Reinigung mit 195,4° (corrig.) Siedepunkt erhalten. Dampfdichte 5,471 (berechnet 5,325). Spec. Gew. 0,7902—0,7916 bei 0°.

Laurylen, $C_{24}H_{24}$. Aus dem Antheil von 208—213° erhielt man nach der Reinigung den Kohlenwasserstoff $C_{22}H_{22}$ mit dem spec. Gew. 0,8361 bei 0° und der Dampfdichte 5,7314 (berechnet 5,8092) und dem corrig. Siedepunkt 212,6°, dessen Analyse freilich ziemlich abweicht von der Theorie. Die Vff. glauben, dass das Laurylen mit Naphtalin verunreinigt war, obwohl sie nichts Krystallisirtes daraus abscheiden konnten.

Die Kohlenwasserstoffe von 175°, 195° und 215° Siedepunkt zeigen ihre Anwesenheit nicht in den betreffenden Frac-

tionen dadurch an, dass sie in grösseren Mengen gerade bei jenen Temperaturen übergehen, sondern sie bleiben zersplittert in nahezu gleichen Mengen durch eine Reihe von Temperaturgraden hindurch. Dasselbe zeigen auch die betreffenden Kohlenwasserstoffe im Petroleum von Pennsylvanien und Rangoon. Vielleicht auch zersetzen sich die höher siedenden Kohlenwasserstoffe bei wiederholter Destillation theilweis in solche von niedrigerem Siedepunkt, wie es z. B. bei dem Verarbeiten des sog. Paraffinöls des Kohlentheers der Fall ist, was die Techniker Zerspalten (cracking) nennen.

Die obige Naphta aus der Kalkseife steht gewissermassen zwischen der des Kohlentheers, welche die Glieder der Benzolreihe enthält, und der des Kohlenöls und Petroleums, welche die Hydrüre und die höheren Glieder von C_nH_n enthalten, zeichnet sich aber dadurch aus, dass sie auch die niederen Glieder C_nH_n enthält.

In Bezug auf die relativen Mengen der abgeschiedenen Stoffe aus 6400 C.C. roher Naphta hat sich Folgendes ergeben. Es waren ungefähr davon

0,8	p.C.	Amylen und Amylhydrür,
2,8	„	Caproylhydrür,
3,1	„	Benzol,
4,7	„	Oenanthylen,
7,6	„	Oenanthylhydrür,
6,9	„	Toluol,
12,5	„	Caprylen und Caprylhydrür,
13,3	„	Xylol,
7,8	„	Pelargonen,
23,5	„	Isocumol und Rutylen,
10,2	„	Margarylen,
3,1	„	Laurylen.

Diese Zahlen beziehen sich jedoch nur auf die in den bestimmten Temperaturen angesammelten grösseren Mengen Destillats, nicht auf die dazwischen liegenden zahlreichen kleinen Fractionen. Auch sollen sie nur annähernd die relativen Mengen der verschiedenen Kohlenwasserstoffe andeuten.

LXVIII.

Untersuchung des Rangoon-Erdöls.

Trotz der wenig ermuthigenden Angaben Warren de la Rue's und H. Müller's (dies. Journ. **70**, 300) haben es doch M. Warren und H. Storer von Neuem unternommen, durch fractionirte Destillation die flüssigen Antheile der Rangoon-Naphtha zu trennen (Mem. of the Americ. Acad. IX, p. 208).

Sie bedienten sich dabei des Verfahrens mit heissem Kühlrohr (dies. Journ. **98**, 285) und bezogen den Rangoon-Theer aus authentischer Quelle von Price et Comp. in London. Die dicke fettige Masse wurde erst bei 30—33° leicht flüssig, sah gelblichgrün aus und roch nicht unangenehm. Bei 29° hatte sie spec. Gew. = 0,875.

Zuvörderst destillirten die Vff. aus kupfernen Retorten, ohne heisses Kühlrohr einzuschalten, bei 270—300° etwa 30 p.C. des rohen Materials ab, und fractionirten diess Destillat nachher in dem Apparat mit heissem Kühlrohr, indem sie anfangs von 10 zu 10 Graden, dann von 5 zu 5, von 2 zu 2 und endlich für jeden Grad die Vorlage wechselten.

Nachdem die verschiedenen Producte von bestimmten Siedepunkten oder in Ermangelung dessen von eng begrenzten Intervallen gesammelt waren, ergaben sich 7 Antheile, die zwischen 170 und 250° übergegangen waren. Das unter 170° Uebergegangene betrug zu wenig, um es genauer zu untersuchen.

Die verschiedenen Antheile wurden keiner weiteren chemischen Behandlung unterworfen, als der Destillation über Natrium.

Bei 170—176° gewannen sie *Rutylen*, $C_{20}H_{20}$, von 0,823 spec. Gew. bei 0° und 5,806 Dampfdichte (ber. 4,841).

Bei 187° ergab sich ein Kohlenwasserstoff, C_nH_n, von 0,8356 spec. Gew. bei 0°.

Margarylen, $C_{22}H_{22}$, von 0,8398 spec. Gew. bei 0° und 5,478 Dampfdichte (ber. 5,325) erhielten sie aus dem Antheil von 186—193°. Sein corrig. Siedepunkt ist 195,9°.

Laurylen, $C_{24}H_{24}$, befand sich in den 3 Theilen von 208,3,

214,6 und 219,5°, es war durch Naphthalin verunreinigt, und gab daher in der Analyse nicht gut stimmende Zahlen. Die Dampfdichte betrug 5,980—6,051, das spec. Gew. bei 0° = 0,8654, 0,8548 und 0,8453.

Während des Winters krystallisirt aus den Destillationsproducten des Rangoon-Theers von 208° Siedepunkt, eine reichliche Menge *Naphthalin* aus, während die anderen Antheile nichts absetzten, selbst nicht in Frostmischungen. Analyse und Schmelzpunkt (74°) geben Sicherheit für die Identität des Naphthalins.

Cocinylen, $C_{26}H_{26}$, fand sich in der Fraction von 226 bis 234° und zwar speciell in dem Theile von 230—231° (corrig. 232,75°). Spec. Gew. 0,8445 bei 0°. Dampfdichte 6,4225 (ber. 6,2940).

Von den flüchtigeren Antheilen haben die Vff. so gut es bei der geringen Menge Substanz anging, Proben genommen und analysirt. Das Resultat war, dass

das Flüchtigste, zwischen 98—109° siedende, sowie das nächste Destillat zwischen 121—123° höchst wahrscheinlich aus Oenanthyl- und Capryl-Hydrüren bestand, verunreinigt mit Toluol oder Kohlenwasserstoffen, C_nH_n. Die Fraction 142—144° schien ein Gemisch von den vorigen Hydrüren mit Xylol und C_nH_n. Die Fraction 151—153,7° schien Pelargonylhydrür und die von 154—173,8° Pelargonen und etwas Isocumol zu enthalten.

LXIX.

Ueber das Binitronaphtol.

Von

C. A. Martius.

(Monatsber. d. kön. preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. Aug. 1867.)

Schon vor längerer Zeit beschrieb ich in Gemeinschaft mit P. Griess eine Reihe von Verbindungen, welche sich durch Reduction des Binitronaphtols, $C_{10}H_6(NO_2)_2O$, bilden und

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **134**, 375.

die gewisses Interesse besitzen, insofern das Endglied dieser Reihe mit dem Alizarin isomer ist. Meine Versuche über die Bildungsweise und die Eigenschaften des Binitronaphtols waren damals noch nicht zum Abschlusse gelangt, und ich hatte deshalb unterlassen, auf eine genaue Beschreibung der Verbindung einzugehen. Inzwischen ist es mir gelungen, die Darstellungsmethode des Binitronaphtols sehr zu vereinfachen und dasselbe für die Zwecke der Färberei nutzbar zu machen.

Bekanntlich bildet sich bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf saure und verdünnte Lösungen von chlorwasserstoffsaurem Naphtylamin chlorwasserstoffsaures Diazonaphtol. Wird nun eine solche Lösung von chlorwasserstoffsaurem Diazonaphtol nach Zusatz von Salpetersäure zum Kochen erhitzt, so tritt unter Stickgasentwiklung eine heftige Reaction ein und es scheiden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit gelbe nadelförmige Krystalle ab, welche zum grössten Theil aus Binitronaphtol bestehen.

Nachstehende Umsetzungsgleichungen versinnlichen die Bildung der Verbindung:

$$\underbrace{C_{10}H_9N,HCl}_{\text{Chlorwasserstoffsaures Naphtylamin}} + \underbrace{NHO_2}_{\text{Salpetrige Säure}} = \underbrace{C_{10}H_6N_2,HCl}_{\text{Chlorwasserstoffsaures Diazonaphtol}} + \underbrace{2H_2O}_{\text{Wasser}}.$$

$$\underbrace{C_{10}H_6N_2,HCl}_{\text{Chlorwasserstoffsaures Diazonaphtol}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{C_{10}H_8O}_{\text{Naphtol}} + \underbrace{N_2}_{\text{Stickstoff}} + \underbrace{HCl}_{\text{Salzsäure}}.$$

$$\underbrace{C_{10}H_8O}_{\text{Naphtol}} + \underbrace{2NHO_3}_{\text{Salpetersäure}} = \underbrace{C_{10}H_6(NO_2)_2O}_{\text{Binitronaphtol}} + \underbrace{2H_2O}_{\text{Wasser}}.$$

Das durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf chlorwasserstoffsaures Naphtylamin gebildete Diazonaphtol spaltet sich beim Erhitzen in wässriger Lösung in Stickstoff und Naphtol, welch letzteres in Gegenwart von freier Salpetersäure sofort in die Binitroverbindung übergeführt wird. Die Bildung von Binitronaphtol aus Naphtylamin im Sinne obiger Gleichungen verläuft ganz glatt und ohne Auftreten irgend welcher Neben- oder Zwischenproducte, wenn man dabei in folgender Weise verfährt.

Man setzt zu einer sauren verdünnten Lösung von chlor-

wasserstoffsaurem Naphtylamin so lange eine verdünnte Lösung von Kaliumnitrit, bis eine Probe auf Zusatz von Alkalien einen kirschrothen Niederschlag (von Diazoamidonaphtol) erzeugt. Sobald die Umwandlung des Naphtylamins in Diazonaphtol vollständig eingetreten ist, setzt man die nöthige Menge Salpetersäure zu der Lösung und erwärmt darauf allmählich zum Kochen. Schon bei etwa 50° C. beginnt unter Trübung der Flüssigkeit eine heftige Gasentwicklung, und allmählich scheiden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit Massen feiner gelber Krystalle ab, die sich schaumartig zusammenballen. Das auf diese Weise gewonnene Binitronaphtol ist häufig frei von fremdartigen Beimischungen, daher ein einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol genügt, um es vollständig rein zu erhalten. In den meisten Fällen jedoch thut man besser, das Binitronaphtol durch Auflösen in Ammoniak und wiederholtes Umkrystallisiren des Ammoniaksalzes zu reinigen.

Das Binitronaphtol ist beinahe unlöslich in kochendem Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Mit den Wasserdämpfen lässt es sich nicht verflüchtigen, beim Erkalten einer gesättigten alkoholischen Lösung scheidet es sich in feinen citrongelben Nadeln ab, beim langsamen Verdampfen einer alkoholischen Lösung erhält man etwas grössere nadelförmige Krystalle. Von kalter Salpetersäure wird es ohne Zersetzung gelöst, bei fortgesetztem Kochen mit Salpetersäure aber unter Bildung von Oxalsäure und Phtalsäure zersetzt. Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, die Verbindung durch fortgesetzte Behandlung mit Salpetersäure in eine Trinitroverbindung überzuführen.

Das Binitronaphtol ist eine starke Säure und treibt aus den Carbonaten die Kohlensäure mit Leichtigkeit aus, seine Salze lassen sich durch Sättigen der Säure mit den betreffenden Basen oder deren Carbonaten, sowie durch doppelte Zersetzung darstellen; sie besitzen eine orange bis mennigrothe Farbe, sind löslich in Wasser und theilweise auch in Alkohol.

Durch Reductionsmittel wird das Binitronaphtol in die von mir und P. Griess a. a. O. beschriebene basische Verbindung: $C_{10}H_6(NH_2)_2O$ übergeführt.

Das *Ammoniaksalz* dient, wie schon erwähnt, zur Reinigung der rohen Säure. Zu dem Zweck wird diese in verdünntem Ammoniak gelöst und die heiss filtrirte Lösung durch eine concentrirte Salmiaklösung gefällt. Man erhält das Ammoniaksalz in Form eines schönen orangefarbenen Niederschlags. Beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser schiesst es in dünnen nadelförmigen Krystallen an, welche 1 Aeq. Krystallysationswasser enthalten, das sie erst bei 110° vollständig verlieren. Die entsprechenden *Kalium-* und *Natrium*verbindungen lassen sich leicht darstellen und gleichen vollständig dem Ammoniumsalz.

Das *Calciumsalz*, $C_{10}H_5(NO_2)_2CaO + 3H_2O$, wurde erhalten durch Zusatz von Chlorcalcium zu einer heissen Lösung des Ammoniumsalzes. Es bildet lange orangegelbe Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser und enthält 3 Aeq. Krystallisationswasser, die es bei 120° vollständig verliert. Das wasserfreie Salz besitzt eine zinnoberrothe Farbe.

Das *Baryumsalz*. Chlorbaryum erzeugt in einer kalten Lösung des Ammoniumsalzes einen orangegelben Niederschlag. Werden verdünnte und heisse Lösungen der Salze gemischt, so scheidet sich beim Erkalten das Baryumsalz krystallinisch aus. Auch durch Kochen der Säure mit Baryumcarbonat lässt sich das Salz bereiten. Es bildet orangegelbe gefiederte Nadeln, ziemlich löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol. Bei 120° verliert es seine $1^1/_2$ Aeq. Krystallisationswasser und wird dabei ebenfalls zinnoberroth. Wird das wasserhaltige Salz mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser gekocht, so scheidet sich das wasserfreie Salz am Boden des Gefässes als mennigfarbiges Krystallmehl ab.

Das *Strontiansalz*, $C_{10}H_5(NO_2)_2SrO + 1^1/_2$ Aq. wurde dargestellt gleich dem Baryumsalz und verhält sich diesem ganz ähnlich.

Das *Silbersalz*, $C_{10}H_5(NO_2)_2AgO$. Die Lösung von salpetersaurem Silber erzeugt in einer Lösung der Ammoniumverbindung einen zinnoberrothen flockigen Niederschlag, der im Ueberschuss von Ammoniak löslich ist. Wird eine heisse ammoniakalische Lösung zur Krystallisation gestellt, so schei-

den sich beim Erkalten schöne Krystalle der Argentammoniumverbindung aus.

Der *Aethyläther*, $C_{10}H_5(NO_2)_2(C_2H_5)O$, bildet sich leicht, wenn das Silbersalz mit einem Ueberschuss von Jodäthyl längere Zeit in einer zugeschmolzenen Röhre bei 100° digerirt wird. Die Reaction, welche gewöhnlich schon in der Kälte beginnt, wird im Wasserbade in wenigen Stunden beendet. Man hat darauf nur den Ueberschuss des Jodäthyls abzudestilliren und den Rückstand mit kochendem Alkohol zu behandeln, in welchem sich der Aether löst. Aus der alkoholischen Lösung scheidet er sich in langen gelben Nadeln ab, welche bei 88° C. schmelzen und unlöslich in kochendem Wasser sind.

Das Binitronaphtol ist einer der schönsten und zugleich ächtesten gelben Farbstoffe; es färbt Wolle und Seide ohne Hülfe einer Beize in allen Schattirungen vom hellen Citronengelb bis tief Goldgelb.

Die Herren Roberts, Dale u. Co. in Manchester, in deren Fabrik ich Gelegenheit hatte, das Binitronaphtol zuerst im Grossen zu bereiten und in deren Händen gegenwärtig die Patente für diesen Farbstoff in England und Frankreich sind, sowie die Herrn F. Bayer u. Co. in Barmen stellen das Binitronaphtol nach der von mir beschriebenen Methode jetzt fabrikmässig dar.

Der Farbstoff findet eine nicht unbedeutende Verwendung in der Wollenfärberei sowie bei Wollen- und Teppichdruck, die darin erzeugten Farben zeichnen sich durch eine sehr brillante goldgelbe Nüance aus, abweichend von der Pikrinsäure, welche immer mehr grünlich gelbe Nüancen liefert.

Die Färbekraft des Binitronaphtols ist ausserordentlich bedeutend; man kann in der That mit einem Kilo des trocknen Natron- oder Kalksalzes, in welcher Form die Farbe gegenwärtig hauptsächlich in den Handel gebracht wird, gegen 200 Kilo Wolle noch in schönem Gelb ausfärben.

Das Binitronaphtol ist isomer mit einer Nitrosäure die im unreinen Zustande schon vor längerer Zeit durch Herrn Müller u. Co. in Basel versuchsweise als gelber Farbstoff in den Handel gebracht wurde und deren Darstellung in Eng-

land durch E. Newton*), in Frankreich durch Knab**) patentirt wurde.

Nach den Patenten erhält man diese Säure, indem man Naphtalin einige Zeit in der Wärme mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., die mit ihrem doppelten Gewicht Wasser verdünnt ist, behandelt, und die von der Mutterlauge getrennte Krystallmasse mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit kocht, wonach aus der gelben filtrirten ammoniakalischen Lösung durch Säuren ein gelber Farbstoff niederfällt.

Ich kann diese Angabe zum grössten Theile bestätigen, doch ist die Menge der gebildeten Säure eine verhältnissmässig sehr geringe, etwa 3 p.C. vom angewandten Naphtalin, während der grösste Theil des Naphtalins unzersetzt bleibt oder in Nitronaphtalin übergeführt wird.

Diese Säure wurde von einigen für die von Dusart entdeckte Nitroxynaphtalinsäure gehalten. Eine genauere Untersuchung der reinen Substanz zeigte mir aber, dass ihr die gleiche Zusammensetzung wie dem Binitronaphtol zukommt.

In ihren Eigenschaften und den Eigenschaften ihrer Salze unterscheidet sich diese Säure, die ich *Binitronaphtylsäure* nennen will, jedoch wesentlich vom Binitronaphtol. Vor allem ist die Säure weit löslicher in Alkohol wie das Binitronaphtol, auch die Salze sind grösstentheils löslicher in Wasser. Der charakteristische Unterschied aber zwischen beiden Verbindungen besteht in ihrem Verhalten zu Reductionsmitteln. Während nämlich das Binitronaphtol mit Zinn und Salzsäure mit Leichtigkeit die oben erwähnte Amidoverbindung liefert, ist es unmöglich, durch gleiche Behandlung der Binitronaphtylsäure irgend welche definirte Verbindung zu erhalten. Es entsteht eine braune unkrystallisirbare harzige Masse.

*) London Journal of arts 1863, Dec., p. 349.

**) Moniteur scientifique 1865, p. 375.

LXX.

Versuche über die Trennung der Niobsäure von der Titansäure. Analyse des Aeschynits.

Von

Marignac.

(Auszug aus Archiv des scienc. — Bibl. univ. Août 1867.)

Bekanntlich enthalten mehre Mineralien, wie Pyrochlor, Euxenit, Aeschynit, Polykras und selbst alle Columbite neben Niobsäure grössere oder kleinere Mengen Titansäure und es ist bis jetzt nur ein heisser Wunsch der Analytik geblieben, die beiden Säuren scharf von einander zu trennen. Denn die Schmelzung mit saurem Kalisulfat führt nicht zu diesem Ziele, mag man mit H. Rose die Schmelze mit kaltem oder nach Hermann mit heissem Wasser behandeln. Auch die Scheidung durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron ist unvollkommen und Hermann's Behauptung von der völligen Unlöslichkeit des titansauren und der Löslichkeit des niobsauren Natrons ist nicht richtig. Doch lässt sich nach diesem Verfahren, wie der Vf. später zeigt, eine Berechnung allenfalls anstellen.

Die beste Trennungsmethode würde sich nach des Vfs. früheren Angaben (dies. Journ. **97**, 453) auf die verschiedene Löslichkeit des Kaliumtitanfluorids und Kaliumoxyfluoniobats stützen, wenn sie nur nicht zu langwierig und an kleinen Mengen unausführbar wäre.

Die grössten Uebelstände bei den Trennungsversuchen liegen darin, dass gegenüber gewissen Reagentien, durch welche sich Niobsäure und Titansäure, jede für sich, vollkommen scharf von einander unterscheiden, die beiden Säuren im Gemenge mit einander ganz anders verhalten. Eine schwefelsaure Lösung der Titansäure bleibt klar, bis sie auf das 6fache Gewicht mit Wasser verdünnt wird, eine ebensolche der Niobsäure trübt sich schon bei Zusatz eines gleichen Gewichts Wasser. Aber wenn man zur klaren schwefelsauren Niobsäure etwa eben so viel Titansäure hinzusetzt, so muss

man um das 5—6fache verdünnen, ehe Trübung eintritt; sie verhält sich also wie eine Lösung von reiner Titansäure. Ferner: Titansäure mit kohlensaurem Kali geschmolzen und nachher mit sehr verdünnter Schwefelsäure behandelt, bildet bei 40—50° eine vollständige und klare Lösung; Niobsäure mit Kalicarbonat geschmolzen, löst sich völlig in Wasser und schlägt sich bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure bei 50° völlig wieder nieder; wenn aber beide Säuren gemengt so behandelt werden, erhält man je nach der relativen Menge derselben äusserst abweichende Resultate, indem bei Behandlung der Schmelze mit blossem Wasser viel Niobsäure unlöslich bleibt und bei Behandlung mit Schwefelsäure eine stark titanhaltige Niobsäure hinterbleibt.

Wenn man Gemenge, die 45 p.C. Titansäure enthalten, mit dem fünffachen Gewicht kohlensauren Natrons schmilzt, so erhält man beim Auslaugen mit Wasser einen Rückstand, der gerade die 45 Th. Säure enthält, aber diese bestehen mindestens aus 25 p.C. Niobsäure und die wässerige Lösung enthält mindestens 25 p.C. Titansäure. Obwohl also auf diese Weise eine Trennung der beiden Säuren nicht möglich ist, so hat doch der Vf. durch eine grosse Reihe von Versuchen ermittelt, in welchem Verhältniss bei Mischungen bekannter Zusammensetzung die Säuren im unlöslichen Theile zu einander stehen, und hat darauf sich stützend, eine Tabelle entworfen, in welcher man aus den Gewichtsprocenten der in Lösung gegangenen Säure das Gewicht der entsprechenden Niobsäure ersehen kann — mit einem Fehler, der selten 5 p.C. erreichen wird, vorausgesetzt, dass man unter stets gleichen Bedingungen arbeitet.

Das Verfahren ist dieses: man schmilzt ein gegebenes Gewicht A der beiden Säuren (etwa $^1/_2$ Grm.) mit dem fünffachen kohlensauren Natron anfangs gelinde, dann im Gasgebläse, trägt die Schmelze in das 1000fache (von der Säure) Gewicht Wasser und kocht 10 Minuten. Nach 2 Tagen, wenn völlige Klärung eingetreten, wird filtrirt, der Rückstand (I) gewaschen, bis er nur blos Natron abgiebt, getrocknet und gewogen. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, gekocht und dann mit Ammoniak

geprüft, ob alle Säure gefallen. Der so erhaltene Niederschlag (II) wird geglüht und gewogen. Den Gehalt des Rückstands (I) an Säure erfährt man aus seinem Gehalt an Alkali, welcher = (I) + (II) — A ist.

Die Versuche des Vfs. erstreckten sich auf Gemenge von 10—87 p.C. Titansäure und lehrten, dass die Zusammensetzung des unlöslichen Rückstands mit der des Gemenges, welches analysirt wurde, schwankte, dass man jedoch den Rückstand als ein Gemisch von $Na_2\Theta(Ti\Theta_2)_5$ und $Na_2\Theta Nb_2\Theta_5$ ansehen kann.

Die Tabelle lautet so:

Das analysirte Gemisch enthielt		Betrag von		Procentiger Gehalt des Gemisches an Niobsäure, berechnet aus der gelöst gewesenen Säure (II)	
$Ti\Theta_2$	$Nb_2\Theta_5$	(I.)	(II.)		
0	100	1,48	98,80	100	98,8
10,04	89,96	3,48	97,54	90	97,5
21,38	78,62	12,02	90,63	84	95
22,61	77,39	10,91	90,84	76,9	90
29,94	70,06	20,58	82,53	72,3	85
33,72	66,28	29,33	76,21	68,4	80
38,94	61,06	37,32	68,35	65,1	75
43,40	56,60	52,60	55,20	62,3	70
44,17	55,83	50,45	57,17	59,8	65
46,82	53,18	60,17	48,30	57,5	60
47,79	52,21	68,18	41,76	55,5	55
50,45	49,55	68,18	36,20	53,8	50
54,05	45,95	85,42	26,11	52,3	45
63,71	36,29	103,30	9,89	50,9	40
64,19	35,81	105,33	9,33	49,5	35
64,21	35,79	100,96	11,22	47,8	30
69,19	30,81	110,41	4,34	45,9	25
72,92	27,08	108,10	6,61	43,4	20
78,92	21,08	111,13	1,79	40,4	15
81,14	18,86	114,14	2,29	36,3	10
86,96	13,04	112,82	1,49	30,0	5
100,00	0	114,81	0,95	21,5	2,5
				0	0,7

Eine ebenfalls ziemlich gute Bestimmungsmethode fand der Vf. in der Ermittelung der Titansäure des Gemenges nach dem Verfahren von Pisani. Es werden zu diesem Zweck die beiden Säuren in die löslichen Kaliumfluorüre verwandelt, in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Zink behandelt und das ent-

standene Titansesquichlorür durch übermangansaures Kali in Titansäure übergeführt. Wenn gewisse im Original angegebene Vorsichtsmaassregeln bezüglich der Verdünnung und der nothwendigen Manipulationen beobachtet werden, so liefert diess Verfahren gute Resultate; aber sie ist doch unsicher, weil bisweilen nicht alle Titansäure oder schon etwas Niobsäure reducirt wird.

Bei dieser Gelegenheit beobachtete der Vf., dass die Niobsäure durch Zink zu blauem Oxyd reducirt wird, wenn die Lösung so wenig überschüssige Salzsäure als möglich enthält, dagegen zu braunem Oxyd in sehr saurer Lösung. Das blaue Oxyd ist sehr unbeständig, das braune scheint die etwas unwahrscheinliche Zusammensetzung Nb_3O_5 zu haben.

Nach diesen Vorversuchen begab sich der Vf. an die Analyse des Aeschynits. Zuerst wurden die Krystalle gröblich zertrümmert und mit der Lupe durchmustert und ausgelesen, um nichts von Gangart darin zu haben. Darauf wurde das graubraune feine Pulver von 5,23 spec. Gew., welches stark geglüht, 1,05—1,10 p.C. Wasser verlor, mit Kalibisulfat aufzuschliessen versucht.

Da aber dieses Verfahren bei Anwesenheit von Titansäure sich sehr unzweckmässig erwies, wurde das Mineral mit saurem Fluorkalium aufgeschlossen, mit flusssaurem Wasser behandelt und die Lösung vom Ungelösten getrennt. Alle Säuren und die löslichen Fluormetalle gingen in Lösung und ungelöst blieben die Erdfluorüre und ein sehr schwer lösliches Doppelsalz von Kaliumeisenfluorür, von dem sich nur ein wenig in die Lösung begeben hatte.

Die Erdfluorüre enthielten Thorium, Cerium, Lanthan, Didym, Yttrium und Calcium. Sie wurden mit Schwefelsäure abgeraucht, der in Wasser völlig gelöste Rückstand hinreichend verdünnt, mit Ammoniak gefällt, wobei nur Kalk in Lösung blieb; Magnesia war abwesend. Der Ammoniakniederschlag wurde in Salzsäure gelöst, nahezu zur Trockne verdampft, mit Wasser verdünnt und mit oxalsaurem Ammon gefällt. Dabei blieb das Eisen in Lösung. Die Oxalate wurden geglüht, gewogen und hierauf mit Kalibisulfat geschmolzen, in kochendem Wasser gelöst und die Lösung mit

Kalisulfat gesättigt. Den entstandenen Niederschlag trennte man von dem gelöst gebliebenen Yttererdesulfat, löste ihn in salzsaurem kochenden Wasser und schlug die Lösung durch Kalilauge nieder. Der Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, zur Trockne gedampft, wieder in Wasser gelöst und kochend mit unterschwefligsaurem Natron behandelt, um die Thorerde zu fällen (was aber nach Hermann nicht ganz vollständig gelingt). Aus dem Filtrat wurden Cer, Lanthan und Didym gleichzeitig durch Kalilauge gefällt, gewogen und dann approximativ mittelst Salpetersäure eine Trennung des Cers vorgenommen.

Die flusssaure Lösung der Säuren gab beim Verdampfen ein wenig Kaliumeisenfluorür und dann getrennt nach vorgängiger Zersetzung durch Schwefelsäure mit Salpetersäure ein wenig Erden (Cer etc.). Bei Einleiten von Schwefelwasserstoff schlug sich etwas Schwefelzinn nieder, welches geröstet und gewogen wurde. Das mit Schwefelsäure zur Trockne verdampfte Filtrat wurde mit Wasser gekocht, dem zur Lösung von einer Spur Eisen schweflige Säure zugesetzt war. Die ausgeschiedenen Metallsäuren sammelte man auf dem Filtrum und erhielt noch eine Kleinigkeit derselben durch Zusatz von unterschwefligsaurem Natron zum Filtrat.

Nachstehendes sind die Zahlen aus 4 Analysen, die gut unter einander stimmten und daneben steht Hermann's Analyse.

		Hermann
Metallsäuren	51,45	47,35
Zinnsäure	0,18	—
Thorerde	15,75	22,91
Ceroxydul	18,94	15,96
Lanthan- und Didymoxyd .	5,60	
Yttererde	1,12	5,30
Eisenoxydul	3,17	6,00
Kalkerde	2,75	1,50
Glühverlust	1,07	1,70

Die abgeschiedenen Metallsäuren, deren spec. Gew. = 4,265 war, wurden nach den beiden oben angeführten Methoden: Schmelzen mit kohlensaurem Natron etc. und Titrirung des durch Zink in den Fluorüren reducirten Titansesquichlorür mittelst übermangansauren Kalis geprüft und es ergab sich

nach ersterem Verfahren ein Gehalt von 56,3 p.C. Niobsäure, nach letzterem ein Gehalt von 39,8—41,6 p.C. Titansäure und zwar in den einzelnen Proben

					Ungefähre Proportion
Niobsäure	55,6	56,3	60,2	58,4	2 Aeq.
Titansäure	44,4	43,7	39,8	41,6	5 „

Wenn man den in den früheren (l. c.) Mittheilungen des Vfs. bei der Analyse des Euxenits angegebenen Verlust an Säuren (7,2 p.C.) auf Niobsäure schlägt, so stellt sich eine ganz gleiche Relation der beiden wie im Aeschynit heraus, und man könnte beiden die Formel $5R\Theta TiO_2 + 2(2R\Theta . Nb_2\Theta_5)$.

Dass die aus dem Aeschynit abgeschiedenen Metallsäuren wirklich aus Titan- und Niobsäure bestanden, hat der Vf. zum Schluss auch durch ihre Umwandlung in die krystallisirten isomorphen Kaliumfluorüre dargethan. Durch successive Concentrationen der Lösung erhielt er fünf Anschüsse rhomboidaler Blätter, von denen die erste Parthie die Zusammensetzung des Fluotitanats mit der Löslichkeit $^1/_{80}$, die zweite die Formel des Fluoxyniobats mit der Löslichkeit $^1/_{13}$ besass. In Uebereinstimmung damit lieferten die beiden ersteren mit Zink die rosaviolette Farbe der Titanverbindung, die 3 letzteren Anschüsse die rein blaue Farbe der Niobverbindung.

Endlich wurden diese beiden Säuren aus dem Aeschynit, nachdem sie in Kaliumfluorüre verwandelt, aus überschüssiger Flusssäure krystallisirt, wodurch das Fluoxyniobat in Fluoniobat übergeht, und liefert dann die beiden durch verschiedene Löslichkeit und verschiedene Krystallgestalt charakterisirten Doppelfluorüre, von denen das Fluotitanat als viel schwerer löslich sich zuerst und zwar sehr rein ausschied, während das Fluoniobat zuletzt in Warzen nadelförmiger Krystalle anschoss und durch erneutes Lösen in Wasser leicht in Fluoxyniobat sich umwandelte. Die Analyse ergab, dass das erstere Salz bei der Zersetzung mit Schwefelsäure 33,51 bis 32,83 p.C. Metallsäure und 71,67 bis 72,30 p.C. Kalisulfat liefert, die Rechnung für das Fluotitanat fordert 33,61 TiO_2 und 72,20 K_2SO_4. Die abgeschiedene Säure färbt sich mit

Zinn und Salzsäure rosaviolett und gab mit Soda geschmolzen ein fast ganz in Wasser unlösliches Salz.

Das zweite Salz eben so behandelt, gab 61,55 p.C. Metallsäure und 47,24 p.C. Kalisulfat, das Fluoxyniobat hat die theoretische Zusammensetzung 61,48 p.C. Säure und 47,35 p.C. Kalisulfat. Die abgeschiedene Säure von 4,526 spec. Gew. gab mit Soda geschmolzen ein in Wasser völlig lösliches Salz.

Aus allem Bisherigen ergiebt sich, dass Hermann mit Unrecht in den Säuren des Aeschynits ein besonderes Radical, das Ilmenium, annahm. In der That verhält sich ein Gemisch von Titan- und Niobsäure, namentlich wenn erstere wie im Aeschynit überwiegt, ganz anders als jede der beiden Säuren für sich. Auf die braune Reaction mit Zinn und Salzsäure hätte sich Hermann nicht stützen sollen, denn einerseits hat schon v. Kobell unter diesen Umständen eine blaue Farbe bekommen, andererseits ist jene Reaction, weil von der Concentration der Salzsäure abhängig, äusserst schwankend. Und das Verfahren Hermann's, den Aeschynit mit Natroncarbonat aufzuschliessen, war gerade geeignet, in die Lösung ein Gemenge von Niob- und Titansäure zu bekommen.

LXXI.

Bestimmung des Eisenoxyduls in Silicaten, die in gewöhnlichen Mineralsäuren unlöslich sind.

Zur genaueren Ermittlung des Eisenoxyduls in unlöslichen Silicaten schlägt J. Cooke (Sillim. Journ. **44**, Nov. 1867) eine vermeintlich neue Methode vor, da er dasselbe von Werther (dies. Journ. **91**, 324) zuerst empfohlene Verfahren nicht zu kennen scheint. Die Ausführung seiner Methode ist nur viel umständlicher als die Werther's, und giebt nur eine scheinbare Sicherheit gegen die Wiederoxydation des Eisenoxyduls. Denn während Werther nach vollendeter Zersetzung des Minerals sofort den Kohlensäurestrom innerhalb der Lösung des Minerals entwickelt, unterbricht der Vf. gerade zu dieser Zeit denselben und giesst die Lösung

in ein Becherglas um, in welchem dann titrirt wird. Dieses Umgiessen gerade ist die gefährlichste Operation und vernichtet möglicher Weise alle früher getroffenen Vorsichtsmassregeln, wenigstens die moralische Ueberzeugung.

Das Verfahren des Vf. ist kurz folgendes: Ein kupfernes kleines Wasserbad wird mit 3 Röhren versehen, von denen die eine unten wenig über dem Boden einmündet und mit einer Mariotte'schen mit Wasser gefüllten Flasche in Verbindung steht, die beiden andern aber etwas unter dem Rande einmünden; von den letzteren steht die eine mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat in Verbindung die andere, dient nur als Wasserabflussrohr. In dem Deckel des Wasserbades nahe am Rande ist eine ringsum laufende Rinne angebracht, welche Wasser enthält und einen umgekehrt aufgestellten (die Spitze nach oben gekehrten) Trichter trägt. Um diese Rinne stets während der Digestion voll Wasser zu halten, was durch das beim Kochen verspritztende Wasser bewerkstelligt werden soll, muss das Wasserbad fortdauernd nahezu voll sein und diese Bedingung erfüllt die Mariotte'sche Flasche.

Der Platintiegel, mit Schwefelsäure von 1,5 spec. Gew., dem gepulverten Mineral und der nöthigen Menge Flusssäure beschickt, steht in einer Oeffnung mitten im Deckel des Wasserbades. Zuerst wird, nachdem alle Theile an ihrem Platz sind, der Kohlensäureapparat in Thätigkeit gesetzt, dann die Flamme unter dem Wasserbad angezündet und der Zufluss aus der Mariotte'schen Flasche durch den Hahn geregelt. Wenn der Inhalt des Tiegels zu einem Kuchen zusammenbackt, so zertheilt man diesen mittelst eines durch die Trichterspitze eingeführten Platindrahts. Schliesslich nach vollendeter Zersetzung und gelöschter Flamme lässt man unter stetigem Kohlensäurestrom aus Mariotte's Flasche einen Strom kalten Wassers langsam das Wasserbad durchlaufen, bis Abkühlung erfolgt ist. Hierauf giesst man den Tiegelinhalt in ein Becherglas, verdünnt mit reinem Wasser bis zu 500 C.C. Volum und titrirt mit übermangansaurem Kali aus. [NB. Der Vf. sagt zwar nicht, dass das Verdünnungswasser zuvor ausgekocht sein muss, aber wir dürfen wohl annehmen, dass er es so hält. Die Red.]

Die Richtigkeit seiner Methode hat der Vf. auf dieselbe Weise wie Werther dadurch geprüft, dass er von demselben Mineral (Aktinotit) mehrere Proben hinter einander machte. Er hat aber auch ausserdem geprüft, was Werther vernachlässigt zu haben scheint, ob nicht durch Anwesenheit der Flusssäure eine Fehlerquelle in die Titrirung gebracht wird. Zu diesem Zweck titrirte er schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak, einerseits mit blosser Schwefelsäure versetzt, andererseits gleichzeitig mit reichlicher Menge Flusssäure vermischt. Die verbrauchte Titrirflüssigkeit des Chamäleons war aber in beiden Fällen genau dieselbe.

LXXII.

Die Selenmineralien von Skrikerum.

Die an Selen reichen Mineralien von der Kupfergrube Skrikerum, Provinz Calmar, welche Berzelius zuerst untersucht hat, sind neuerdings von A. E. Nordenskjöld genauer analysirt (Oefvers. af Akad. Förhandl., 1866, No. 10, pag. 361). Bei Durchmusterung der im Reichsmuseum vorhandenen, von Mosander mit dichtem Selenkupfer bezeichneten Stufen, stiess der Vf. auch auf ein neues Mineral, welches durch reichen Thalliumgehalt bemerkenswerth ist. Auch der Eukairit und Berzelianit enthalten ein wenig Thallium. Dass Berzelius und Mosander das letztere Metall in diesen Mineralien nicht entdeckten, ist begreiflich, da sie die schön grüne Farbe vor dem Löthrohr augenscheinlich dem Kupfergehalt zuschrieben.

Eukairit. Kleine undurchsichtige silberweisse bis bleigraue glänzende Körner, theils in eine schwarze serpentinartige Masse eingesprengt, zuweilen Andeutungen von kubischen oder octaëdrischen Flächen darbietend. Härte etwa 2,5, spec. Gew. 7,48 — 7,51. Vor dem Löthrohr sehr leicht zu einer schwarzen glänzenden Kugel schmelzbar, dabei Selengeruch und grüne Flammensäumung.

Die Analyse, bei welcher das Mineral in Salpetersäure

gelöst, das Silber mit Salpetersäure gefällt, das Filtrat mit Kalilauge, um Kupferoxyd zu scheiden, und das Filtrat davon mit schwefelsaurem Natron behandelt wurde, ergab die Zusammensetzung

			Berzelius
Kupfer	24,86	25,83	25,30
Silber	42,57	44,21	42,73
Eisen	0,35	0,36	—
Thallium . . .	Spuren		
Selen	—	32,01	31,97

Diese stimmt mit Berzelius' Zahlen gut überein, wenn man in dessen Analyse 8,9 p.C. fremde Verunreinigungen abzieht und den Verlust als Selen in Rechnung bringt (s. oben). Daher passt seine Formel $\left.\begin{matrix}Cu\\Ag\end{matrix}\right\}Se = CuSe + AgSe$.

Der Eukairit ist bis jetzt nur in Skrikerum und auch hier nur sehr selten gefunden.

Berzelianit. Schwarzes oder schwarzblaues Pulver, eingesprengt in grobkrystallinischem Kalkspath, durchaus unkrystallinisch, selbst in Gestalt von dendritischen Blättern. Reiche Stufen zeigen etwas Metallglanz und auf frischem Bruch silberweisse Farbe, aber bald anlaufend. Spec. Gew. 6,71. Vor dem Löthrohr leicht schmelzbar und die Flamme grün färbend.

Eine vollständige Analyse scheint Berzelius nicht ausgeführt zu haben. Der Vf. fand nach derselben Methode wie beim Eukairit

Kupfer	53,14	52,15
Silber	4,73	8,50
Eisen	0,54	0,35
Thallium	0,38	Spur
Selen	39,85	38,74
	98,64	99,74

stimmt nahezu mit der Formel

$$\left.\begin{matrix}Cu_3\\Ag_9\end{matrix}\right\}Se \text{ oder } 2AgSe + 27CuSe.$$

Der sehr wechselnde Silbergehalt des Minerals rührt vielleicht von einer Beimischung an Eukairit her, und der Thalliumgehalt ist wahrscheinlich zu gering.

Crookesit. Mit diesem Namen belegt der Vf. dem Ent-

decker des Thalliums zu Ehren das neue Mineral, welches Mosander für Selenkupfer gehalten hatte.

Es bildet bleigraue metallglänzende dichte Massen von der Härte des Kupferglanzes und 6,9 spec. Gew., schmilzt äusserst leicht vor dem Löthrohr zu schwarzgrüner Kugel und färbt die Flamme intensiv grün. Es ist unlöslich in Salzsäure, leicht löslich in Salpetersäure.

Die Analyse 1 wurde so angestellt: man fällte zuerst so gut als möglich das Thallium in der concentrirten salpetersauren Lösung durch Salzsäure, zusammen mit dem Silber, wusch mit kaltem Wasser, dann im Filtrat das Kupfer durch Schwefelwasserstoff. Hierbei fällt der Rest des gelöst gebliebenen Thalliums mit, er muss nach Oxydation und Fällung des Kupferoxyds durch Kali besonders bestimmt werden. Das Thallium wurde als Jodür gewogen. In Analyse 2 schied man die andern Metalle vom Thallium durch Eisen, welches das Thalliumsalz kaum angreift. In Analyse 3 wurde die Zersetzung durch Chlor bewerkstelligt.

Die Analyse ergab:

	1.	2.	3.
Kupfer	46,11	46,55	44,21
Silber	1,44	5,04	5,09
Thallium *) . . .	18,55	16,27	16,89
Eisen	0,63	0,36	1,28
Selen	—	30,86	32,10

In dieser Analyse verhalten sich, wenn man den Silbergehalt zu 3,7 p.C. annimmt, die Aequivalentquotienten von Cu : Tl : Ag : Se = 0,73 : 0,084 : 0,068 : 0,84 d. h. (0,73 + 0,084 + 0,068) 0,882 : 0,84 = 1 : 1, und daraus ergiebt sich die allgemeine Formel (CuTeAg)Se, in welcher die Aequivale von Cu Tl und Ag sich wie 107 : 12 : 10 verhalten.

Bis jetzt sind vom Crookesit nur wenige Stufen auf dem Reichsmuseum, aber bei genauerer Durchsuchung der Halden bei der Grube wird man vielleicht noch mehr finden.

*) Aequivalent = 204.

LXXIII.

Ueber die Entstehung der Salpeter- und Boraxlager in Peru.

Von

Dr. C. Noellner.

In der berg- und hüttenmännischen Zeitung, April u. s. f. 1863 ist von Hugo Beck aus Clausthal, früher Bergingenieur in Potosi, eine Arbeit über das Vorkommen und die Verarbeitung des Natron-Salpeter in dortiger Gegend veröffentlicht worden, welche jeder Fachmann immer wiederholt mit Interesse und Belehrung lesen wird, da sie den Leser ganz in jene Gegenden zu versetzen vermag und den Gegenstand so vielseitig wissenschaftlich beleuchtet, wie es nur nach dem längeren Aufenthalte des Verfassers in jener Gegend, sowie seiner wissenschaftlichen Stellung, möglich war. Nur am Schlusse jener Arbeit ist p. 229 bei Gelegenheit der Frage, wie jene grossen Salpeterlager entstanden sein mögen, nicht die eigene Ansicht des Verfassers selbst, sondern die des deutschen Kaufmanns C. G. Hillinger in Iquique ausgesprochen, wie sie von letzterem im Annuario nacional de Peru en 1860, Lima 1861, veröffentlicht worden war.

Nach dieser Ansicht „verdankt die Entstehung des Salpeters, grossen Ablagerungen von Guano ihren Ursprung, die zur Zeit des Antediluviums die Ufer eines grossen Natron- und Sodasees bedeckt hatten; diese haben später den Guano überschwemmt, wobei dessen Stickstoff mit dem Natron in Verbindung trat, so dass nach Jahrtausenden, wo die Erde und das Gerölle sie bedeckt gehalten haben, der Natron-Salpeter sich bildete."

Das Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie von Liebig, Poggendorf und Wöhler enthält ebenfalls verschiedene Ansichten über die Entstehung des Salpeters in der Natur, und bei Betrachtung über die Bildung der grossen Salpeterlager in Peru heisst es Bd. 7, p. 109 u. a. wörtlich: „Die zahlreichen Forschungen, welche sich bestrebt haben, die Bildung der salpetersauren Salze, namentlich deren so

mächtiges Auftreten in Peru zu erklären, sind im Ganzen von einem nur geringen Erfolge gekrönt worden, so dass es den Anschein hat, als hätten bei ihrer Bildung uns jetzt unbekannte Verhältnisse obgewaltet."

Von den verschiedenen Ansichten über die Salpeterbildung überhaupt, ist u. a. noch zu erwähnen, dass nach den Untersuchungen von Gay-Lussac, Liebig und Kuhlmann, das Ammoniak als Quelle der Salpeterbildung anzusehen ist, und dass in dies. Journ. **102**, 46 Dr. A. Froehde das salpetrigsaure Ammoniak als Hauptquelle der grossen Salpeterlager in Chili hinstellt, indem Schönbein's ozonisirter Sauerstoff der Luft die Vereinigung des Stickstoffs mit dem Sauerstoff zu Salpetersäure bedinge.

Es kann nicht meine Absicht sein, die grosse Literatur über diesen Gegenstand hier kritisiren zu wollen; aber es möge mir, der ich ein halbes Menschenalter schon mit der Raffinerie und Umwandlung des Natron-Salpeter in Kali-Salpeter in Fabriken beschäftigt bin, gestattet sein, die Ansichten hier auszusprechen, die sich mir unwillkürlich bei Betrachtung dieses Gegenstandes längst aufdrängten und bei weiteren Erfahrungen nunmehr zur Ueberzeugung geworden sind.

Wenn man zunächst den Erdglobus zur Hand nimmt und sich das Gebiet, worin die Bildung so grosser Lager von Natron-Salpeter stattfand, vorurtheilsfrei besieht, so muss es sogleich auffallen, dass nur in der peruanischen Bucht die Bildung solch grosser Lager stattfand; betrachtet man ferner die hyetographischen Karten zu Humbold's Kosmos, so muss es nicht weniger auffallen, dass gerade dort, wo die Salpeterbildung stattfand, auch regenloses Gebiet ist, und dass, wenn auch anderswo, wie im Innern von Afrika und Asien, regenloses Gebiet sich findet, doch nur in Peru die Salpeterbildung stattfand; ferner muss es auffallen, dass gerade *dort* in Peru eine äusserst sparsame Vegetation sich vorfindet, aus der man so grosse Anhäufungen von Stickstoff nicht herleiten könnte; wollte man aber annehmen, der ozonisirte Sauerstoff der Luft habe die Vereinigung des Stickstoffs der Luft zu Salpetersäure bedingt, so ist schwer einzusehen, warum nicht

unter ganz ähnlichen Verhältnissen auch noch anderswo so grosse Salpeterlager sich gebildet haben sollten.

Wollte man mit Hillinger die Salpeterbildung in Peru als das Product der Oxydation grosser Guanolager ansehen, der bekanntlich doch nur aus den Excrementen der von Seefischen u. s. f. lebenden Seevögel entstanden ist, so ist schwer zu begreifen, wo in diesem Falle die grosse Menge des darin enthaltenen schwerlöslichen phosphorsauren Kalks in jenem regenlosen Gebiete, ohne alle Vegetation, geblieben sein solle, und dass gerade die leicht lösliche, in feuchter Luft sogar zerfliessliche Verbindung als Natron-Salpeter geblieben sei. Zuletzt muss es aber nicht wenig auffallen, dass der natürliche Chilisalpeter jederzeit grosse Mengen von Jod enthält, so dass schon der Geruch und das gelbliche Ansehen des rohen Salpetergesteins das Jod verrathen, namentlich aber die chemische Analyse, die keine empfindlichen Reactionen zu ihren Beweisen erfordert, das Jod in violetten Dämpfen und Krystallen abzudestilliren gestattet, sobald man die rohe Salpetererde mit nur wenig Chlorkalk mengt und mit eben so wenig Essigsäure erwärmt. Wenn die verschiedenen grösseren Steinsalzlager eingedampftem Meerwasser ihren Ursprung verdanken, daher auch die darin abgeschiedenen verschiedenen Salze sich nach ihrer Löslichkeit geschichtet haben und in den zuletzt abgeschiedenen löslichsten Salzen u. a. nur Spuren von Jod enthalten sind, so zeigt diess doch deutlich, dass auch dem Meerwasser allein jene Salpeterlager ihren Ursprung nicht verdanken können, obgleich die unteren Schichten derselben regelmässig aus reinem Kochsalz bestehen.

Alle diese Thatsachen beweisen daher, dass die peruanischen Salpeterlager nicht aus salpetrigsaurem Ammoniak, nicht durch ozonisirten Sauerstoff der Luft und ebensowenig aus Guano und dergleichen entstanden sein können, sondern

dass dieselben den stickstoffhaltigen Jodsammlern, den Seetangen, ihren Ursprung verdanken.

Fragt man, wie so grosse Mengen von Seetangen gerade dorthin gekommen, so wird man auch diess sehr natürlich finden, wenn man die längst bekannte Erfahrung erwägt, dass wenn die Luft über grossen Flächen Festlandes erwärmt und

specifisch leichter wird, solche in die Höhe steigt und dadurch zu vorherrschenden Westwinden in Peru etc. Veranlassung giebt, deren Wirkung sogar noch durch die etwa von 40° südlicher Breite herkommende Meeresströmung unterstützt wird. Traten obige Westwinde auch nur einige Male in Jahrtausenden als heftige Orkane auf und trieben von der ungeheuren Fläche des grossen Oceans kolossale Massen solcher Meeresgebilde von den oft prachtvollsten Formen und Farben, die aber alle stickstoffhaltig sind (d. h. Ammoniakverbindungen enthalten), in jene Bucht von Südamerika, deren Gebiet, wie oben gesagt, regenlos ist und eine sterile Ebene oder hügelig aufgeschwemmtes Land bildet, bis endlich einige Tagereisen landeinwärts nach den Cordilleren hin der Boden mehr und mehr gleichförmig sich erhebt; so musste sich genau eine solche Zone von angeschwemmten Seetangen bilden, wie sie die Salpeterlager in Peru heute darstellen, und aus der von Hugo Beck seinem Aufsatze beigefügten Karte deutlich zu ersehen ist.

Ob jene Gebiete durch vulcanische Einwirkungen, die bekanntlich in dortigen Gegenden besonders thätig sind, später gehoben wurden, oder ob seit jener Zeit die Meeresufer mehr zurücktraten, diess sind Fragen, die hier ganz ausser Betracht kommen; so viel möchte man aber doch mit Bestimmtheit annehmen können, dass das in den unteren Schichten jener Salpeterlager vorkommende reine Kochsalz eingedampftes Seewasser ist, auf welchem die Salpeterschicht durch langsame Oxydation (Verwesung) von Seetangen sich gebildet hat.

Würden die Seetangen vorherrschend Kaliumverbindungen enthalten, so würde sich sogleich Kalisalpeter gebildet haben; da aber diese im kochsalzhaltigen Meere lebenden Pflanzen mehr Natronpflanzen sind, so konnte auch nur Natronsalpeter daraus hervorgehen, der jedoch noch immer so viel Kali enthält, als dem Kaliumgehalt des Meeres und der darin lebenden Tange entspricht, aber erst bei Raffinerie des Natronsalpeters im Grossen deutlicher, ja centnerweise, hervortritt.

Nach dem oben Gesagten ist daher auch nur wenig Aussicht vorhanden, noch ein ähnliches Salpeterlager wie in Peru

auch anderwärts auf der Erde wiederzufinden, da nirgends die Bedingungen so günstig zusammentreffen, wie gerade dort.

Was zuletzt noch das Vorkommen der Boronatrocalcite in jenen Salpeterlagern betrifft, so kann meines Erachtens deren Vorhandensein auch nicht im Geringsten überraschen; denn noch überall, wo Seewasser durch Verdunsten zu grossen Salzlagern Veranlassung gab, finden sich auch borsaure Verbindungen, wie in Segeberg und Lüneburg die Boracite, in Stassfurt die Stassfurtite, in Salzseeen Tibets der Tinkal etc., ja selbst in der hiesigen Salpeterfabrik tritt bei Verarbeitung des Chilisalpeters mit Stassfurter Chlorcalcium in der Mutterlauge ein schwerlösliches krystallisirtes borsaures Salz auf, wie ich bereits vor 2 Jahren in der Zeitschrift für Chemie, 1866, p. 89, nachgewiesen; es muss daher die Borsäure in geringer Menge schon im Seewasser enthalten sein, aber erst beim Verdampfen grösserer Massen scheidet sich neben Kochsalz, Gyps u. s. f. auch die den Localverhältnissen entsprechende borsaure Verbindung mit aus, und man hat nicht nöthig, wie Bischof, Hillinger u. A., zur Verflüchtigung der Borsäure durch vulcanische heisse Wasserdämpfe seine Zuflucht zu nehmen, denn bei Bildung der Salpeterlager möchte nur Seewasser mit seinen darin lebenden Tangen und Luft, aber nichts weniger als Feuer thätig gewesen sein.

Zuletzt möchte es nicht überflüssig sein, hier nur noch einer Erscheinung zu erwähnen, bei deren Unbekanntschaft leicht unnütze Streitigkeiten hervorgerufen werden könnten. Es kommt nämlich in den Werkstätten der Techniker, wie in der Werkstatt der grossen Natur häufig vor, dass die beim Verdampfen aus einer Lösung ausgeschiedenen verschiedenen Salze nicht immer nach dem Grade ihrer Löslichkeit, wie man glauben sollte, sich geordnet finden, sondern dass in den zerfliesslichsten Salzen ein schwerlösliches eingeschlossen ist und umgekehrt. Es geschieht nämlich sehr häufig, dass erst bei einer *gewissen Concentration* in Fabriken bei einem gewissen Siedepunkt die *chemische Vereinigung oder Umlagerung* stattfindet, so dass z. B. in einer Salpeterfabrik es vorkommen kann, dass aus den zerfliesslichen Salzen der Mutterlauge mit einem Male ein sehr schwer lösliches krystallisirtes borsaures

Salz sich abscheidet und aus den Mutterlaugen des rohen Natronsalpeters krystallisirt, ganz zuletzt aber aus der jodhaltigen Mutterlauge mit einem Male nur Kalisalpeter, während doch bei einem Gemenge von reinem Kali- mit Natronsalpeter nur Kalisalpeter zuerst auskrystallisirt. Ebenso enthalten die aus den concentrirten Lösungen zerfliesslichen Salze sich abscheidenden Krystalle meist gar kein oder weniger Krystallwasser, als die aus reiner Lösung desselben Salzes sich bildenden, woraus auch wieder folgt, dass im Winter häufig Krystalle mit grösserem Wassergehalt erhalten werden können, als in der Sommerwärme, bei welcher die Laugen viel concentrirter eingedampft werden müssen, wenn sie krystallisiren sollen.

Es kann nach dem Obengesagten auch nicht mehr auffallen, wenn man in dem einen Salzbergwerk nur Gypskrystalle mit 2 At. Wasser findet, weil die Abscheidung aus mehr reiner Lösung stattfand, während ein anderes Salzbergwerk nur wasserleeren Anhydrit enthält, sobald die Abscheidung aus einer concentrirteren Lösung von Chlorcalcium, Chlormagnesium etc. geschah.

LXXIV.

Chemische Analyse der Ursprungsquelle in Baden bei Wien.

Von

Samuel Kónya.

(Ausgeführt im chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Redtenbacher.)

(A. d. Sitzungsber. d. Wiener Akad. Juni u. Juli 1867.)

Die Stadt Baden, in Niederösterreich, etwa zwei Meilen von Wien entfernt, liegt in einer Höhe von 672′ über der Meeresfläche an dem östlichen Abhange der cetischen Alpen. Ihre Umgebung besteht vorzüglich aus Alpenkalk, Dolomit und Tegel, aus welchen die heissen Quellen zu Tage treten.

Nach Osann*) waren die Badener Thermen und zwar vorzüglich die Ursprungsquelle schon den Römern im ersten und zweiten Jahrhunderte n. Chr. bekannt und wurden von ihnen zu Bädern benutzt; nachdem die Quellen im dritten Jahrhunderte etwa sehr in Verfall gekommen, findet man ihrer erst wieder um das sechszehnte und siebenzehnte Jahrhundert Erwähnung gethan.

Die Ursprungsquelle entspringt in einem grossen gewölbten Raume, zu dem ein eben solcher ziemlich langer Gang führt, wodurch die Quelle von den äusseren Einflüssen vollkommen abgeschlossen ist.

Die Temperatur der Quelle zeigt sich nach wiederholten Messungen constant 34° C.

Das Wasser der Quelle ist vollkommen klar, riecht stark nach Schwefelwasserstoff und schmeckt hepatisch, es reagirt im frisch geschöpften Zustande schwach sauer, nach dem Kochen alkalisch.

Durch die qualitative Analyse des Wassers wurden als dessen Bestandtheile Kieselsäure, Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlor, Schwefelwasserstoff, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Kali, Natron und Lithion nachgewiesen. Durch Nitroprussidnatrium entsteht in dem Wasser die für die Gegenwart von Schwefelalkalien charakteristische blaue Färbung. Mittelst des Spectralapparates liess sich auch noch Strontian nachweisen, jedoch in einer für die quantitative Bestimmung unzureichenden Menge.

Die quantitativen Bestimmungen der einzelnen Bestandtheile geschahen nach folgenden Methoden:

Für die Bestimmung der gesammten Menge von Kohlensäure wurden gemessene Quantitäten frisch geschöpften Wassers in hermetisch verschliessbaren Flaschen mit einer klaren Lösung von Chlorbaryum in verdünnter Ammoniakflüssigkeit gemischt, der entstandene Niederschlag nach dem Erwärmen der Gefässe vollständig absetzen gelassen, wiederholt mit siedend heissem destillirten Wasser ausgewaschen, und endlich

*) Physikalisch-medicinische Darstellung der bekannten Heilquellen der vorzüglichsten Länder Europas von Dr. E. Osann, Berlin.

aus demselben im Mohr'schen Kohlensäureapparat die Kohlensäure bestimmt.

Der Gehalt des Wassers an Schwefelwasserstoff und Schwefelalkali wurde durch Titriren mit Jodlösung an der Quelle bestimmt. Zur Controle wurde eine gemessene Wassermenge mit einer sauren Lösung von Chlorcadmium versetzt, das gebildete Schwefelcadmium abfiltrirt und gut ausgewaschen, mit Salpetersäure oxydirt und die gebildete Schwefelsäure nachher mit Chlorbaryum gefällt.

Die Versuche, welche zur Auffindung unterschwefligsaurer Salze vorgenommen wurden, ergaben ein negatives Resultat.

Die Bestimmung des gebundenen Schwefelwasserstoffes wurde in einer bekannten Menge Wasser durch Titriren mit Jodlösung vorgenommen, nachdem früher durch einen Strom von reinem Wasserstoffgas der freie Schwefelwasserstoff vollständig ausgetrieben war. — Die quantitativen Bestimmungen und Trennungen von Kieselsäure, Schwefelsäure, Eisen und Kalk geschahen nach den allgemein üblichen Methoden, das Chlor wurde mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, nachdem früher aller Schwefelwasserstoff durch Fällen mit schwefelsaurem Kupferoxyd entfernt war. Die Magnesia wurde von den Alkalien mit Aetzbaryt getrennt. Kali und Natron zuerst zusammen als Chlorverbindungen gewogen und dann mit Platinchlorid von einander getrennt. Aus dem Abdampfungsrückstande von 15 Liter Wasser wurde Phosphorsäure, Eisenoxyd und Lithion quantitativ bestimmt, und bei dieser Gelegenheit auch das Strontium spectralanalytisch nachgewiesen.

Um die im Wasser gelöste nicht flüchtige organische Substanz annähernd zu bestimmen, wurde eine gemessene Menge des Wassers mit kohlensaurem Natron im Ueberschusse versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat eingedampft, der Rückstand bei 140° C. getrocknet, gewogen, geglüht, bis die Salzmasse vollkommen weiss erschien und wieder gewogen, die Differenz bei den Wägungen wurde als verbrannte organische Substanz angenommen.

Als Belege für die Richtigkeit der einzelnen Bestimmun-

gen wurde festgesetzt, wie viel eine gewogene Wassermenge beim Abdampfen fixen Rückstand hinterlässt und wie viel dieser nach dem Behandeln mit Schwefelsäure schwefelsaure Salze giebt.

Die aus der Quelle frei aufsteigenden sowie in Wasser gelösten durch Auskochen erhaltenen Gase, wurden nach den gasvolumetrischen Methoden von Bunsen untersucht.

Das Vorhandensein des Ammoniaks im Wasser konnte auch nach wiederholten Versuchen nach der Methode von Boussingault nicht constatirt werden.

Die Ergebnisse der einzelnen quantitativen Bestimmungen sind schematisch in den folgenden Tabellen zusammengestellt:

Specifisches Gewicht.

Gewicht des leeren Pyknometers	Pyknometer mit dest. Wasser gefüllt	Pyknometer mit dem Wasser der Quelle gefüllt	Specifisches Gewicht	Mittel
23,814	78,432	78,533	1,00184	1,001835
23,814	78,432	78,532	1,00183	

Kohlensäure.

Wassermenge in Grammen	Kohlensäure	Für 10,000 Theile	Mittel
270,92	0,055	2,026	2,044
270,92	0,056	2,063	

Schwefelwasserstoff.

A. *Durch Titriren mit Jodlösung an der Quelle.*

1 C.C. Jodlösung = 0,001506 Grm. Jod.

Wassermenge in Grammen	Verbrauchte Jodlösung	Entspricht SH	Für 10,000 Theile	Mittel
500,9	38,3	0,0772	0,1544	0,1544
500,9	38,3	0,0772	0,1544	
500,9	38,3	0,0772	0,1544	

Schwefelwasserstoff.

B. *Mittelst Chlorcadmium.*

Wassermenge in Grammen	Giebt schwefelsauren Baryt	Entspricht SH	Für 10,000 Theile	Mittel
1001,8	0,115	0,167	0,167	0,165
1001,8	0,113	0,164	0,164	

Gebundener Schwefelwasserstoff.

1 C.C. Jodlösung = 0,00143.

Wassermenge in Grammen	Verbrauchte Jodlösung in C.C.	Entspricht SH für 10,000 Theile	Mittel
500	1,5	0,0057	0,0056
500	1,4	0,0054	

Schwefelsäure.

Wassermenge in Grammen	Giebt schwefelsauren Baryt	Entspricht Schwefelsäure	Für 10,000 Theile	Mittel
500,9	0,950	0,326	6,508	6,498
500,9	0,946	0,325	6,488	

Chlor.

Wassermenge in Grammen	Giebt Chlorsilber	Entspricht Chlor	Für 10,000 Theile	Mittel
500,9	0,674	0,1666	3,326	3,313
500,9	0,669	0,1655	3,304	
500,9	0,671	0,1658	3,310	

Kieselsäure.

Wassermenge in Grammen	Giebt Kieselsäure	Für 10,000 Theile	Mittel
3005,5	0,077	0,256	0,234
1502,7	0,032	0,212	

Eisenoxyd.

Wassermenge in Grammen	Giebt Eisensulfür	Eisenoxyd	Für 10,000 Theile	Mittel
15027,5	0,012	0,0109	0,007	0,007

Gesammt-Kalk.

Wassermenge in Grammen	Giebt Kalk	Für 10,000 Theile	Mittel
1001,8	0,417	4,17	4,17
1001,8	0,417	4,17	

Kalk, welcher beim Kochen des Wassers gelöst bleibt.

Wassermenge in Grammen	Giebt Kalk	Für 10,000 Theile	Mittel
1001,8	0,313	3,124	3,129
1001,8	0,314	3,134	

Magnesia.

Wassermenge in Grammen	Giebt phosphorsaure Magnesia	Entspricht Magnesia	Für 10,000 Theile	Mittel
1001,8	0,364	0,131	1,297	1,287
1001,8	0,357	0,128	1,277	

Alkalien.

Wassermenge in Grammen	Giebt $KCl+NaCl$	Giebt $KCl,PtCl_2$	Entspricht für 10,000 Theile		Mittel	
			Kali	Natron	Kali	Natron
3005,5	1,443	0,185	0,118	2,442	0,117	2,435
4007,3	1,922	0,243	0,116	2,428		

Lithion.

Wassermenge in Grammen	Giebt phosphorsaures Lithion	Entspricht Lithion	Für 10,000 Theile
15027,5	0,010	0,00390	0,0024

Phosphorsäure.

Wassermenge in Grammen	Giebt phosphorsaure Magnesia	Entspricht Phosphorsäure	Für 10,000 Theile
15027,5	0,006	0,00390	0,002

Organische Substanz.

Wassermenge in Grammen	Glühverlust des bei 140° C. getrockneten Rückstandes	Für 10,000 Theile	Mittel
1001,8	0,055	0,549	0,529
1001,8	0,051	0,509	

Summe der fixen Bestandtheile.

Wassermenge in Grammen	Abdampfrückstand bei 140° C. getrocknet	Als Sulfate gewogen	Für 10,000 Theile			
			Abdampfrückstand	Mittel	Sulfate	Mittel
371,328	0,713	0,768	19,201	19,257	20,682	20,578
344,311	0,665	0,705	19,313		20,475	

Zusammenstellung der Mittelwerthe für 10,000 Theile.

	Ursprungsquelle	Johannisbad	Quelle im Sauerhofe	Frauenquelle*)
Kieselsäure	0,234	0,242	0,357	0,226
Schwefelsäure	6,498	6,082	6,634	6,506
Phosphorsäure	0,002	0,005	—	—
Chlor	3,313	3,152	3,800	3,595
Schwefelwasserstoff, frei	—	0,095	0,125	0,143
„ gebunden	0,0056	0,044		
Eisenoxyd	0,007	0,012	0,0195	0,0007
Thonerde	—	0,003	0,010	0,006
Kalk	4,170	3,964	4,413	4,100
Magnesia	1,287	1,257	1,080	1,331
Kali	0,117	0,224	0,242	0,196
Natron	2,435	2,429	2,736	2,696
Lithion	0,0024	0,006	0,011	0,005
Organische Substanz	0,529	0,864	0,392	4,415
Kohlensäure, gebunden	0,821	0,979	2,130	2,630
„ halbgebunden	0,821	0,979		
„ frei	0,402	0,860		
Summe der fixen Bestandtheile, berechnet	18,739	18,088	19,762	19,304
Specifisches Gewicht	1,0018	1,0017	1,0018	1,0018

*) Es dürfte nicht ohne Interesse sein, die Resultate der Analysen einiger anderer Quellen Badens zum Vergleiche mit der der Ursprungsquelle hier anzuführen, da die Analysen derselben in der letzteren Zeit

Vereinigt man die erhaltenen elektronegativen und elektropositiven Bestandtheile unter Berücksichtigung der nähern chemischen Verwandtschaften und des beim Kochen des Wassers sich abscheidenden kohlensauren Kalks zu Salzverbindungen, so erhält man die in der folgenden Tabelle verzeichneten Salze als Bestandtheile der Ursprungsquelle Badens.

Bestandtheile	In 10,000 Theilen sind enthalten	In einem Wiener Pfunde (= 7680 Grn.) sind enthalten
Schwefelcalcium	0,019	0,0145
Schwefelsaures Kali	0,276	0,2119
„ Natron	5,536	4,2516
„ Lithion	0,007	0,0053
Schwefelsaurer Kalk	5,595	4,2969
Phosphorsaurer Kalk	0,004	0,0031
Chlorcalcium	1,639	1,2587
Chlormagnesium	3,031	2,3278
Kohlensaurer Kalk	1,839	1,4123
Kohlensaure Magnesia	0,023	0,0176
Eisenoxyd	0,007	0,0053
Kieselsäure	0,234	0,1797
Organische Substanz	0,529	0,4062
Kohlensäure, halb gebunden	0,821	0,6305
„ frei	0,402	0,3087
Schwefelwasserstoff	0,1544	0,1285
Summe der fixen Bestandtheile, berechnet	18,739	14,3925
„ „ „ „ gefunden	19,257	14,7993
Als schwefelsaure Salze berechnet	20,053	15,4007
„ „ „ gefunden	20,578	15,8139

Analyse der aus der Quelle aufsteigenden Gase:

Nach der Gasfüllung	58,40 Vol. *)
Nach Absorption des Schwefelwasserstoffs	58,23 „
Nach Absorption der Kohlensäure	55,93 „

Da der Rückstand des Gases nach Absorption der Kohlensäure sich frei von Sauerstoff und verbrennbaren Gasen

ausgeführt wurden. Es folgen daher die Resultate der Analyse des Johannisbades von Herrn Dr. Hidegh, der Quelle im Sauerhofe von den Oberlieutenants Herrn Podzimek und Travnicek und die der Frauenquelle von den Oberlieutenants Herrn Exner und Kortsch.

*) Auf 0° und 1 Meter Druck reducirt.

zeigte, so resultirt als Zusammensetzung dieses Gasgemenges für 100 Theile:

Schwefelwasserstoff	0,20
Kohlensäure	3,94
Stickstoff	95,86
	100,00

Analyse der durch Auskochen des Wassers erhaltenen Gase:

Wassermenge 272 C.C.

Durch Auskochen erhaltenes Gasvolumen . . .	9,17 *)
Nach Absorption des Schwefelwasserstoffs . .	8,82
Nach Absorption der Kohlensäure	4,42

Demnach werden aus 10,000 C.C. des Wassers beim Auskochen erhalten:

Schwefelwasserstoff	12,87
Kohlensäure	161,76
Stickstoff	162,50
Zusammen	337,13

LXXV.

Analyse der Emmaquelle zu Gleichenberg in Steiermark.

Von

Prof. Gottlieb.

(Sitzungsber. d. Wien. Akad. Mai 1867.)

Die Emmaquelle entspringt ganz in der Nähe der Constantinsquelle und wurde erst in neuerer Zeit gefasst. Sie fliesst aus einem Glasrohre in eine grosse Marmorschaale, führt keine Gasblasen mit sich und perlt auch nicht. Ihr Geschmack ist angenehm, erfrischend-alkalisch. Bei einer Lufttemperatur von 12,25° C. betrug die Temperatur der Quelle 15,25° C.

Aus dem Mittel von zwei sehr nahe übereinstimmenden Versuchen ergiebt sich das specifische Gewicht der Emmaquelle zu 1,0054.

Die qualitative Analyse wurde mit entsprechend grossen Mengen des Wassers nach bekannten Methoden ausgeführt.

*) Auf 0° und einen Meter Druck reducirt.

Sie wies die Anwesenheit reichlicher Quantitäten von Natron, Kalk, Bittererde, Kohlensäure und Chlor nach, während sich Kali, Lithion, Thonerde, Eisenoxydul, Schwefelsäure, Kieselsäure, Phosphorsäure und Jod nur in kleineren Mengen, Manganoxydul, Baryt, Strontian und Salpetersäure endlich aber in unwägbaren aber deutlichen Spuren fanden.

Der bei der quantitativen Analyse eingeschlagene Weg wich im Allgemeinen von dem gewöhnlichen nicht ab. Aus den folgenden Daten ist ersichtlich, in welcher Form die verschiedenen Bestandtheile gewogen wurden.

Bestimmung des Gesammtgehalts an fixen Bestandtheilen.

I. 142,489 Grm. Wasser hinterliessen 0,7181 Grm. bei 180° getrockneten Rückstand, entsprechend 50,397 Theilen auf 10000 Gew.-Theile.

II. 134,0303 Grm. Wasser hinterliessen 0,6757 Grm. bei 180° getrockneten Rückstand, entsprechend 50,414 Th. auf 10000 Gew.-Theile.

10000 Gew.-Theile enthalten demnach im Mittel 50,405 Gew.-Theile an fixen Bestandtheilen.

Der Rückstand II. mit Schwefelsäure zersetzt und nach dem Eindampfen sehr stark geglüht, wog 0,8732 Grm. entsprechend 65,15 Gew.-Theilen auf 10000.

Gesammt-Kohlensäure.

Zur Bestimmung derselben wurde das Wasser mit der nöthigen Vorsicht einer ammoniakalischen Lösung von Chlorbaryum zugesetzt.

I. 203 C.C. = 204,05 Grm. gaben 3,791 Grm. Barytniederschlag.

II. 206 C.C. = 207,06 Grm. gaben 3,8473 Grm. Barytniederschlag. 100 Theile des Barytniederschlags gaben beim Zusammenschmelzen mit Borax 21,78 p.C. Kohlensäure, bei einem zweiten Versuche 21,91 p.C. Kohlensäure, im Mittel also 21,845 p.C. ab, was einer Gesammtmenge an Kohlensäure von 40,5865 Gew.-Th. auf 10000 entspricht.

Schwefelsäure.

I. 1419,7 Grm. gaben 0,205 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,4957 Gew.-Theilen Schwefelsäure auf 10000.

II. 1506,6 Grm. gaben 0,2125 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,4842 Gew.-Theilen Schwefelsäure auf 10000.

Mittel 0,4899 auf 10000.

Kieselsäure.

I. 1506,3 Grm. gaben 0,093 Kieselsäure, entsprechend 0,6174 Gew.-Theilen auf 10000.

II. 3009,5 Grm. gaben 0,187 Kieselsäure, entsprechend 0,6213 Gew.-Theilen auf 10000.

Mittel 0,6193 auf 10000.

Jod.

5997,5 Grm. gaben 0,0018 Grm. Palladium, entsprechend 0,0072 Jod in 10000.

Chlor.

I. 599 Grm. gaben 0,0015 Grm. Silber und 2,4837 Grm. Chlor- und Jodsilber.

II. 560,8 Grm. gaben 0,0044 Grm. Silber und 2,3222 Grm. Chlor- und Jodsilber. Daraus berechnen sich nach Abzug des Jods 10,261 Gew.-Theile Chlor im Mittel auf 10000.

Kohlensaures Eisenoxydul, phosphorsaure Thonerde und Phosphorsäure.

Zur Bestimmung dieser Bestandtheile wurden 10513,3 Grm. Wasser verwendet. Die nach dem Eindampfen mit Salzsäure und Abfiltriren der Kieselsäure erhaltene Flüssigkeit gab auf Zusatz von sehr wenig überschüssigem Ammoniak einen nur schwach gefärbten Niederschlag, dessen Lösung in wenig Salzsäure nach Zusatz von Weinsäure und Ammoniak mit Schwefelammonium versetzt wurde. Das gefällte Eisen wurde als Oxyd gewogen, die Flüssigkeit abgedampft, der Rückstand nach Zusatz von etwas Salpeter in einer Platin-

schaale geglüht, in Salzsäure gelöst und daraus die phosphorsaure Thonerde mit Ammoniak, der kleine Rest von Phosphorsäure mit Magnesiamischung gefällt.

Das Gewicht des Eisenoxyds betrug 0,034 Grm., entsprechend 0,0464 Gew.-Theilen kohlensauren Eisenoxyduls auf 10000 Gew.-Theile.

Von phosphorsaurer Thonerde wurden erhalten 0,0155 Grm., somit 0,0147 Gew.-Theile auf 10000.

Die pyrophosphorsaure Bittererde wog 0,003 Grm., entsprechend 0,0018 Gew.-Theilen Phosphorsäure auf 10000.

Bittererde.

I. 1432,3 Grm. gaben 0,853 Grm. pyrophosphorsaure Bittererde, entsprechend 2,1461 Gew.-Theilen Bittererde auf 10000.

II. 1241,5 Grm. gaben 0,7313 Grm. pyrophosphorsaure Bittererde, entsprechend 2,1227 Gew.-Theilen Bittererde auf 10000.

Mittel 2,1344 in 10000 Gew.-Theilen.

Kalk.

I. 1241,5 Grm. gaben 0,25 Grm. Aetzkalk, entsprechend 2,0137 Gew.-Theilen auf 10000.

II. 1531,5 Grm. gaben 0,3105 Grm. Aetzkalk, entsprechend 2,0273 Gew.-Theilen auf 10000.

Mittel 2,0205 in 10000 Gew.-Theilen.

Bestimmung der gesammten Alkalien als Sulfate.

I. 411,3 Grm. gaben 2,1906 Grm. schwefelsaure Alkalien, entsprechend 53,2572 Gew.-Theilen auf 10000.

II. 429,1 Grm. gaben 2,2897 Grm. schwefelsaure Alkalien, entsprechend 53,373 Gew.-Theilen auf 10000.

Mittel 53,3105 auf 10000 Gew.-Theile.

Kali.

I. 411,3 Grm. lieferten 0,3053 Grm. Kaliumplatinchlorid, entsprechend 7,424 Gew.-Theilen Kaliumplatinchlorid oder 1,4313 Kali auf 10000 Gew.-Theile.

II. 419,3 Grm. lieferten 0,3343 Grm. Kaliumplatinchlorid,

entsprechend 7,4421 Gew.-Theilen Kaliumplatinchlorid oder 1,4347 Kali auf 10000 Gew.-Theile.
Mittel 1,4330 Kali auf 10000 Gew.-Theile.

Lithion.

7918 Grm. gaben 0,021 Grm. phosphorsaures Lithion, entsprechend 0,0103 Gew.-Theilen Lithion auf 10000.

Werden die Bestandtheile der Quelle in der gewöhnlichen Weise, mit Berücksichtigung der stärkeren Affinitäten gruppirt, so ergiebt sich die in folgender Tabelle mitgetheilte Zusammensetzung der Emmaquelle.

Es sind enthalten in

	In 10000 Gew.-Theilen	In einem Wiener-Pfund (7680 Granen)
Kohlensaures Kali	1,2450	0,9561
Kohlensaures Natron	22,4557	17,2460
Kohlensaures Lithion	0,0254	0,0195
Schwefelsaures Kali	1,0665	0,8191
Phosphorsaures Natron	0,0018	0,0014
Kochsalz	16.9080	12,9850
Jodkalium	0,0094	0,0072
Kohlensaurer Kalk	3,6081	2,7711
Kohlensaure Bittererde	4,4822	3,4423
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0464	0,0356
Phosphorsaure Thonerde	0,0147	0,0112
Kieselsäure	0,6192	0,4755
Summe der fixen Bestandtheile	50,4824	38,7700
Dazu: halbgebundene Kohlensäure	13,6856	10,5110
freie Kohlensäure	13,2153	10,1489
Summe aller wägbaren Bestandtheile	77,3833	59,4299

Nebst Spuren von Salpetersäure, Baryt, Strontian und Mangan.

Die freie Kohlensäure beträgt bei der Temperatur der Quelle von 15,25° 7131 Vol., auf 10000 Vol. des Wassers.

Die oben angeführte directe Bestimmung der gesammten fixen Bestandtheile, welche 50,4050 Grm. Theile auf 10000 ergab, stimmt mit der Summe der einzeln gewogenen Bestandtheile 50,4825 sehr nahe überein.

Eine weitere Bestätigung der Richtigkeit obiger Daten

liefert die Bestimmung der Bestandtheile als Sulfate, welche, wie oben erwähnt, auf 10000 Gew.-Theile Wasser 65,1500 stark geglühten Rückstand lieferte, während, wenn man alle Salze der Einzelbestimmung auf schwefelsaure Salze umrechnet, das Eisen als Eisenoxyd, die phosphorsaure Thonerde und Kieselsäure als solche in Rechnung bringt 65,2540 Gew.-Theile auf 10000 resultiren.

LXXVI.

Notizen.

1) Bestimmung des Kupfers.

Die Methode, das Kupfer Behufs quantitativer Bestimmung metallisch auszufällen, hat C. Ullgren dahin verbessert, dass er statt das Zink unmittelbar in die Kupferlösung zu bringen, einen kleinen galvanischen Apparat anwendet. (Oefvers. af Akad. Förhandl., 1866, No. 9, p. 217).

Er verfährt in folgender Weise: ein etwa 4 Zoll langes und $^1/_2$ Zoll weites beiderseitig offenes Glasrohr wird an einem Ende mit Rindsblase dicht verbunden, am andern Ende mit einem Kork lose verstopft, durch welchen ein Zinkblechstreifen auf- und abgeschoben werden kann. Das Glasrohr füllt man $^5/_6$ mit Kochsalzlösung. Mit dem Zinkblechstreifen steht ein Platinstreifen in Verbindung, lang genug, um unter eine kleine Platinschaale gelegt werden zu können, in welcher sich die zu zersetzende schwefelsaure Kupferoxydlösung befindet. Letztere ist auf etwa 33 C.C. Wasser mit 1 C.C. $\dot{H}\ddot{S}$ versetzt und enthält selbstverständlich weder Salpetersäure noch ein durch Zink fällbares Metall. Anfangs senkte man den Zinkstreifen nur eben in die Kochsalzlösung ein, später etwas tiefer. Das mit Rindsblase verbundene Ende taucht ein wenig unter die Oberfläche der Kupferlösung und wird in dieser Höhe durch einen Halter festgehalten. Nach 4 bis 5 Stunden ist die Zersetzung beendet, wenn die Lösung etwa 0,1—0,15 Grm. Kupfer enthält.

Der Vorzug dieser Methode vor der von Fresenius be-

schriebenen ist der, dass alles Kupfer fest an der Platinschaale anhaftet, vorausgesetzt, dass der Strom schwach genug gehalten wurde und dass die Kupferlösung verdünnt genug war. Enthält sie Arsenik, so zeigen sich während der Fällung schwarze Streifen und das ausgefällte Kupfer sieht bronzeartig aus.

Soll in der Kupferlösung Zink bestimmt werden, so bedient man sich statt des Zinkstreifens eines solchen von Kadmium- oder Aluminiumblech. Aehnlich wenn etwa auch Kobalt, Nickel, Eisen und Mangan anwesend sind und ermittelt werden sollen.

---

2) Regeneration des zur Chlorentwickelung gebrauchten Braunsteins.

Als ein sehr werthvolles Material zur bequemen und schnellen Chlorentwicklung schlägt A. Weldon (The Laboratory, No. 26, Septbr., p. 444) das Product vor, welches man erhält, wenn die nach vollendeter Chlorentwicklung aus Braunstein und Salzsäure resultirende Flüssigkeit (Manganchlorür) mit Kalk gefällt und der Niederschlag darin mit einem Luftstrom eine Zeitlang durchblasen wird. Man lässt dann absetzen, zieht die überstehende Flüssigkeit (Chlorcalcium) ab und hat im Bodensatz ein Material, welches bei Aufguss von Salzsäure leicht Chlor entwickelt.

Der Vf. behauptet, dass diess Material, welches man doch unseren bisherigen Kenntnissen nach für nichts als Manganoxyd halten wird, reichlichere Mengen Chlor als Manganoxyd entwickelt. Demnach müsste es ein Gemisch von Mangansuperoxyd mit Oxyd sein. Nach des Vfs. Angaben verhält es sich etwa wie ein Gemenge von $\dot{M}n_2\dot{M}n_3$, während das Manganoxyd als $\dot{M}n\ddot{M}n$ angesehen werden kann.

Wenn die Thatsache richtig ist, so leuchtet es ein, dass diess Material vortheilhafter ist, als die Anwendung frischen Braunsteins. Denn letzterer enthält selten mehr als 70 p.C. Superoxyd, bedarf bei seiner Behandlung einen starken Ueberschuss an Salzsäure, da er compact und schwerer angreifbar ist, und entwickelt — seinen Gehalt an 70 p.C. Superoxyd angenommen — aus der angewandten Salzsäure nur $^1/_6$ von

deren Chlorgehalt, während das neue Material — seinen Gehalt zu 60 p.C. Oxyd angenommen — aus der Salzsäure $^1/_3$ ihres Chlorgehalts frei macht. Dazu kommt, dass wenn das erste Mal Manganchlorür gewonnen ist, das Material den Kessel oder Kolben nicht mehr verlässt, also kein Verlust durch Verzettelung stattfindet, und dass die Chlorentwicklung in viel kürzerer Zeit und ohne viel Heizmaterial bewerkstelligt wird.

---

3) Die Allotropien des Arsens.

Ueber diesen Gegenstand, welchen bisher nur Berzelius und Hittorf behandelten, hat A. Bettendorf neue Versuche angestellt. (Ann. d. Chem. u. Pharm. **144**, 110.)

Die Thatsache, dass man durch Sublimation das Arsen entweder amorph oder krystallisirt erhalten kann, hat auch der Vf. ausser Zweifel gesetzt und die Bedingungen, unter denen diess geschieht, sind folgende:

Erhitzt man Arsen in raschem Wasserstoffstrom, so setzt sich nahe bei der erhitzten Stelle (hexagonal) krystallisirtes Metall, weiter hinten amorphes schwarzes ab und vorn ist ein hellgelber Rauch, der bald dunkel und schliesslich grau wird.

Das amorphe Arsen erhält man am leichtesten, wenn man Arsengas in eine U Röhre leitet, die sich in einem Oelbade bei 220° befindet. Es bildet sich auch ziemlich reichlich bei gewöhnlicher Sublimation im Wasserstoffstrom und setzt sich dicht hinter dem krystallisirten Theile ab. Dort ist die Temperatur noch nahe bei 210° und diese ist überhaupt zu seiner Entstehung erforderlich. — Das amorphe Arsen ist glasglänzend und schwarz, löst sich in dünnen spröden Schuppen vom Rohr ab, zeigt unter dem Mikroskop als Pulver kleine aneinander gereihte Kügelchen, wie Schwefelblumen, und hat ein spec. Gew. von = 4,71—4,716 bei 14°. Es ist gegen chemische Agentien indifferenter als das krystallisirte, verliert an der Luft seinen Glanz nicht so leicht und wird von verdünnter Salpetersäure schwer angegriffen. Erhitzt man es bis 360°, so geht es in krystallisirtes Arsen über.

Der Vf. überzeugte sich von der Reinheit dieses Arsens

durch Umwandlung einer gewogenen Menge desselben in arsensaures Bleioxyd.

Das krystallisirte Arsen, dessen lebhafter Glanz und sonstige Eigenschaften hinlänglich bekannt sind, untersuchte der Vf. auf sein spec. Gew., über welches die bisherigen Angaben in weiten Grenzen zwischen 5,39 und 5,76 schwanken. Der Vf. fand dafür die Zahlen: 5,728; 5,726; 5,727 bei 14° C.

---

4) Ueber Bromtoluol.

Die Einwirkung des Broms auf Toluol ist nach Beilstein nicht so complicirt wie die des Chlors (Ann. d. Chem. u. Pharm. **143**, 369). Diess lehren die Versuche Fittig-Glinzau's (dies. Journ. **98**, 53) und Kekulé-Mayer's (dies. Journ. **99**, 136).

Trotz alledem bildet sich bei Einwirkung des Broms auf Toluol nicht blos Bromtoluol, sondern auch Brombenzyl — das zeigen Fittig's Versuche (dies. Journ. **100**, 189) — und wenn man die Einwirkung siedend vor sich gehen lässt, erhält man sogar viel Brombenzyl, aber niemals frei von Bromtoluol. Lässt man dagegen Brom bei Gegenwart von Jod auf Toluol wirken, so bildet sich *nur* Bromtoluol, selbst in der Siedhitze. Die Anwesenheit des Brombenzyls verräth sich stets durch den heftigen Thränenreiz beim Rectificiren des Rohproducts, diese Wirkung hat Bromtoluol nicht.

Durch alkoholisches Ammoniak wird nur Benzylbromid angegriffen, nicht das Bromtoluol. Ebenso wirkt weingeistiges Schwefelkalium.

Es erklärt sich aus diesem Verhalten des Broms gegen Toluol einerseits Cannizzaro's Angabe über den Siedepunkt seines Bromtoluols, andererseits die Beobachtung Fittig's über das Auftreten des Stilbens (= Dibenzyl) bei Zersetzung des Bromtoluols mit Natrium. Das Stilben entstand nicht aus Bromtoluol, sondern aus dem diesem beigemischten Brombenzyl.

REGISTER

ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1867.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND C—CII.

Die fetten Ziffern bezeichnen den Band, die gewöhnlichen die Seite; das Zeichen :: bedeutet das Verhalten des angeführten Körpers zu ....

A.

Abel, F. A., über die Schiessbaumwolle, **101**, 488.

Absorption von Wasserstoff und Kohlenoxyd durch schmelzendes Kupfer (Caron) **100**, 497.

Aceton aus Propylenoxyd (Linnemann) **100**, 380.

Acetylbenzoweinsäureäther (Perkin) **101**, 392.

Acetylen, über die Polymeren dess. (Berthelot) **102**, 432.

Adhäsion der Gase an der Oberfläche fester Körper (Matteucci) **101**, 256.

Aequivalent des Indiums (Winkler) **102**, 282; von Kobalt und Nickel (v. Sommaruga) **100**, 106; des Tantals, sowie über die Zusammensetzung der Verbindungen dieses Metalls (Hermann) **100**, 385.

Aescigenin (Rochleder) **101**, 418; über dass. und einige damit verwandte Stoffe, Caïncin und Chinovin (v. Dems.) **102**, 16.

Aescinsäure (v. Dems.) **101**, 417.

Aesculus Hippocastanum (v. Dems.) **101**, 415; — — und *Pyrus Malus*, über die Stammrinde derselben (v. Dems.) **102**, 103.

Aeschynit, Analyse dess. und Trennung der Niobsäure von der Titansäure (Marignac) **102**, 448.

Aether und Alkohole, über den Siedepunkt ders. und der entsprechenden Sulfüre und Sulfhydrate (Gentele) **100**, 450.

Aether und *Verbindungen*. Dibromorsellinsaurer Amyläther (Hesse) **100**, 169; Methylsalicylsäure-Aethyläther (Grübe) **100**, 183; Benzyläther (Limpricht) **100**, 433; Synthetische Untersuchungen über die Aether (Frankland u. Duppa) **101**, 50; Monoacetylglykoläther, monoacetylbutylmilchsaures Aethyloxyd und monobutyrylbutylmilchsaures Aethyloxyd (Gal) **101**, 287; Para-Nitrotoluylsäure-Aethyläther (Beilstein u. Kreusler) **101**, 352; Aetherarten der Orsellinsäure (Stenhouse) **101**, 399; Titrirung zusammengesetzter Aetherarten (Wanklyn) **101**, 441; Aether der Säuren des Arsen (Crafts) **102**, 96; Binitrophenylsaures Aethyl-, Methyl- und Amyloxyd (Gruner) **102**, 227; Phenakonsäure-Aether (Carius) **102**, 245; sulfotoluolsaurer Aethyläther (Otto u. Ostrop) **102**, 254; Aether der Paroxybenzoësäure (Ladenburg) **102**, 353.

Aetherarten, zusammengesetzte, Titrirung ders. (Wanklyn) **101**, 441.
Aethylaceton (Frankland u. Duppa) **101**, 51.
Aethyläthacetoncarbonat (v. Dens.) **101**, 51.
Aethylbenzylsulfür (Märker) **100**, 444.
Aethyldiäthacetoncarbonat (Frankland u. Duppa) **101**, 51.
Aethyldiazobenzolimin (Griess) **101**, 79.
Aethyldiazobrombenzolimid (v. Dems.) **101**, 84.
Aethyldimethacetoncarbonat (Frankland u. Duppa) **101**, 52.
Aethylisopropaceton (v. Dens.) **101**, 53.
Aethylisopropacetoncarbonat (v. Dens.) **101**, 53.
Aethylmethacetoncarbonat (v. Dens.) **101**, 52.
Aethylnitrosalicylsäure (Perkin) **102**, 345.
Aethyloxyd, binitrophenylsaures (Gruner) **102**, 217.
Aethylparoxybenzoësäure (Ladenburg) **102**, 351.
Aethylsalicyl, Methyl-, Di- u. Benzolsalicyl, die Hydrüre ders. (Perkin) **102**, 342.
Aethylsalicylhydrüramid (v. Dems.) **102**, 345.
Aethylsalidin (v. Dems.) **102**, 345.
Aethylxylol u. Methylxylol, über dies. (Fittig u. Ernst) **100**, 174.
Aethylxylolschwefelsäure (v. Dens.) **100**, 176.

Agriculturchemisches. Gehalt der Baumwollenfaser und einiger Samen an Phosphaten (Calvert) **101**, 441; Stickstoffbestimmungen in Düngemitteln u. s. w. (Mène) **101**, 442; Einige Bestandtheile des Roggensaamens (Ritthausen) **102**, 321; Ueber das hippursaure Eisenoxyd und die Bestimmung der Hippursäure (Salkowski) **102**, 327; Ueber die Ursachen der Knochenbrüchigkeit beim Rindvieh (Hoffmann) **101**, 129.

Agyraescin (Rochleder) **101**, 417.

Aldehyde, aromatische, :: wasserentziehenden Mitteln (Longuinine) **102**, 58.

Alkalien, zur Prüfung ders. (Debray) **100**, 64; — und alkalische Erden, über ein neues ausserordentlich empfindliches Reagens auf dies. (Böttger) **101**, 290; schwefelsaure —, die leichte Flüchtigkeit ders. (Boussingault) **102**, 94.

Alkohole und Aether, über den Siedepunkt ders. und der entsprechenden Sulfüre und Sulfhydrate (Gentele) **100**, 450.

Alkohole und *Verbindungen.* Diphenylalkohol (Griess) **101**, 92; Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern (Siersch) **102**, 311; Naphtylalkohol (Griess) **101**, 90; über Friedel u. Craft's Silicononyl-Alkohol (Gentele) **100**, 449; Oxydation des Amylalkohols (Claus) **102**, 384.

Allemann, H., Analyse des Sauerbrunnens von Ebriach in Kärnthen, **101**, 317.

Allochroit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 478.

Almandin, alkalische Reaction dess. (v. Dems.) **101**, 478.

Ameisensäure, Oxydation ders. (Chapmann) **101**, 384; Synthese ders. (v. Dems.) **101**, 396.
Amidobenzoësäure, gebromte, und gebromte Amidodracylsäure (Beilstein u. Geitner) **100**, 172.
Amidodiimidophenol und Triamidophenol, über dies. (Heintzel) **100**, 193; salzsaures — (v. Dems.) **100**, 216; Einwirkung verdünnter Säuren auf dass. (v. Dems.) **100**, 220; Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf dass. (v. Dems.) **100**, 222.
Amidodracylsäure, gebromte, und gebromte Amidobenzoësäure (Beilstein u. Geitner) **100**, 172; schwefelsaure (v. Dens.) **100**, 174.
Amidvaleriansäure und Verbindungen ders. (Clark u. Fittig) **100**, 176.
Ammoniak, salpetrigsaures, über die Rolle, welche dass. in der Natur spielt (Froehde) **102**, 46.
Ammoniumchromrhodanid (Rösler) **102**, 316.
Ammonium- und Kaliumverbindungen, Isomorphismus von Thalliumverbindungen mit dens. (Roscoe) **101**, 56.
Ammonium-Tantalfluorid (Hermann) **100**, 396.
Amphibol, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 480.
Amphithalit und Lamprophan, neue schwedische Mineralien, Analyse ders. (Igelström) **100**, 126.
Amylalkohol, Oxydation dess. (Claus) **102**, 384.
Amylbenzol (Bigot u. Fittig) **102**, 378.
Amylen, Einwirkung von Chlor auf dass. (Bauer) **100**, 41; gechlortes (v. Dems.) **100**, 42.
Amylenchlorid (v. Dems.) **100**, 42; gechlortes (v. Dems.) **100**, 43; zweifachgechlortes (v. Dems.) **100**, 44.
Amyltoluol (Bigot u. Fittig) **102**, 379.
Amylxylol (v. Dens.) **102**, 378.
Analyse. Trennung des Kobalts vom Nickel und des Mangans vom Kobalt und Nickel (Terreil) **100**, 52; quantitative Trennung von Kupfer und Palladium (Wöhler) **100**, 440; quantitative Bestimmung des Bleis durch Fällung der Bleisalze mit Zink (Stolba) **101**, 150; quantitative Bestimmung des Thalliums (Carstanjen) **102**, 88; Bestimmung der salpetrigen Säure durch übermangansaures Kali (Kubel) **102**, 229; Trennung der Niobsäure von der Titansäure (Marignac) **102**, 448; über Pugh's Salpetersäurebestimmung (Chapmann u. Schenk) **102**, 380; Bestimmung des Kupfers (Ullgren) **102**, 477.
Analyse, quantitative, durch begrenzte Oxydation (Chapman u. Smith) **101**, 385.
Anatas, Darstellung dess. (Rose) **101**, 230.
Andesin, Margarit und Diaspor, Analysen ders. (Jackson) **101**, 443.
Anglesit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 482.
Anilin, Verwandlung dess. in Azobenzol (Glaser) **102**, 189.
Anilinderivate, zwei neue (Wolff) **102**, 170.
Anilinfarbstoffe, über die Constitution ders. (v. Dems.) **101**, 169.

Anissäure aus Paroxybenzoësäure (Gräbe) **100**, 180.
Anissäure = Methylparoxybenzoësäure, Synthese ders. (Ladenburg) **102**, 351.
Annatto, Kaliumbichromat und Ferridacetat, über einige chromatische Verhältnisse ders. (Müller) **101**, 204.
Anthracen, Oxanthracen und Benzyl (Limpricht) **100**, 432.
Anthracit, Analyse eines sehr harten — (Dumas) **101**, 314.
Antimon für hydroelektrische Zwecke (Böttger) **100**, 379.
Antimon- und Arsendoppelfluoride (Marignac) **100**, 398.
Antimonfluorid (v. Dems.) **100**, 398; Kalium- (v. Dems.) 399; Natrium- (v. Dems.) 400; Ammonium- (v. Dems.) 400.
Apatit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 483.
Apfelbaum-Stammrinde, Bestandtheile ders. (Rochleder) **100**, 247.
Aphrodaescin (v. Dems.) **101**, 418.
Arents, A., Partzit, ein neues Mineral, **102**, 378.
Arksutit und Pachnolith, Analysen ders. (Hagemann) **101**, 382.
Aromatische Reihe, die Oxysäuren ders. (Gräbe) **100**, 79.
Aromatische Säuren, Isomerien ders. (Hübner, Ohly u. Philipp) **102**, 346.
Aromatische Verbindungen, Reduction ders. mittels Zinkstaub (Baeyer) **100**, 46.
Arsen, über die Aether der Säuren dess. (Crafts) **102**, 96; die Allotropien dess. (Bettendorf) **102**, 479; — und Antimondoppelfluorid (Marignac) **100**, 398.
Arsenkies, Glaukodot und Danait (Tschermak) **100**, 445.
Arsenfluorid-Kalium (Marignac) **100**, 401.
Arsenmagnesium (Perkinson) **101**, 377.
Arsenoxyfluorid-Kalium (Marignac) **100**, 401.
Atmosphäre, über den Nachweis und die Anwesenheit des Ozons in ders. (Huizinga) **102**, 193.
Atomgewichte s. Aequivalente.
Atropasäure (Lossen) **100**, 428.
Atropin, über dass. (v. Dems.) **100**, 426.
Azobenzol, Verwandlung des Anilins in dass. (Glaser) **102**, 189.
Azodracylsäure (Beilstein u. Geitner) **100**, 173.
Azophenyl (Wolff) **101**, 170.
Azophenylmethid (v. Dems.) **101**, 171.
Azotolyl (v. Dems.) **101**, 170.
Azotolylmethid (v. Dems.) **101**, 172.
Azotolylnaphtid (v. Dems.) **101**, 178.

B.

Baeyer, A., über die Reduction der aromatischen Verbindungen mittels Zinkstaub, **100**, 46; über die Constitution der Honigsteinsäure, **100**, 318.

Bail, Th., über die Entstehung der Hefe, **101**, 47.
Baldriansäure, einige neue Derivate ders. (Fittig u. Clark) **100**, 176.
Barfoed, C. F., über die isomeren Zinnsäuren, **101**, 368; über das gallussaure Silberoxyd, **102**, 314.
Barth, L., über die Paraoxybenzoësäure und deren Salze, **100**, 366; über die Protocatechusäure, **101**, 120.
Baryt, kohlensaurer, Löslichkeit dess. in kohlensaurem Wasser (Wagner) **102**, 233; schwefelsaurer, Zersetzung dess. bei hoher Temperatur (Boussingault) **102**, 93.
Baryumchromrhodanid (Rösler) **102**, 317.
Basen. Ueber die Platinbasen (Hadow) **100**, 30.
Basset, über Julin's Chlorkohlenstoff, **102**, 319.
Batterie, neue elektrische (Böttger) **100**, 186 u. 379 u. **101**, 291.
Baudrimont, E., über die Einwirkung des Schwefelchlorürs auf Metalle und deren Schwefelverbindungen, **101**, 46.
Bauer, A., Einwirkung von Chlor auf das Amylen, **100**, 41.
Baumhauer, E. H. v., über die Elementaranalyse organischer Körper, **101**, 257; über Lichtentwickelung bei der Oxydation des Kaliums und Natriums an der Luft, **102**, 123.
Baumstark, Schwefelsäureoxychlorid : : organischen Substanzen, **100**, 382.
Baumwollenfaser und einige Samen, Gehalte ders. an Phosphaten (Calvert) **101**, 441.
Beilstein, über Toluol : : Brom, **101**, 167; über Bromtoluol, **102**, 480.
Beilstein, F. u. Geitner, über gebromte Amidobenzoë- und Amidodracylsäure, **100**, 172; über die gechlorten Toluole, **100**, 435.
Beilstein, F. u. Kreusler, U., über die Paranitrotoluylsäure und deren Derivate, **101**, 343.
Benzensäure und Phenose, über dies. (Carius) **100**, 179.
Benzoësäuretrichlorid und Trichlortoluol (Limpricht) **100**, 434.
Benzoin, über einige Derivate dess. (Zinin) **101**, 160.
Benzosalicyl, Disalicyl, Methylsalicyl und Aethylsalicyl, die Hydrüre ders. (Perkin) **102**, 342.
Benzolschweflige- und toluolschweflige Säure, über dies. und deren Derivate (Otto u. Ostrop) **102**, 250.
Benzoweinsäure (Perkin) **101**, 390.
Benzyl (Limpricht) **100**, 432.
Benzyläther (v. Dems.) **100**, 433
Benzylamin und Toluidin, über dies. (Gentele) **100**, 452.
Benzylbisulfür (Märker) **100**, 444.
Berberin, Darstellung dess. aus *Cosciamin fenestrat.* (Stenhouse) **101**, 381.
Berlinerblau, über dass. (Reindel) **102**, 38; über das lösliche — (v. Dems.) **102**, 256.

Bernstein, Vorkommen und Gewinnung dess. im Samlande (Runge) **102**, 120.
Bernsteinweinsäureäther (Perkin) **101**, 391.
Berthelot, über die isomeren Zustände des Styrolens, **100**, 311; über die Wirkungen der Kohlenwasserstoffe auf einander, **100**, 483; über eine neue Methode der Synthese der Oxalsäure und ihrer Homologen, **101**, 278; über die Polymeren des Acetylen, **102**, 432.
Benzelianit, Unters. und Analyse dess. (Nordenskjöld) **102**, 457.
Bessemerflamme, Spectrum ders. (Lielegg) **100**, 383.
Bettendorf, A., die Allotropien des Arsens, **102**, 479.
Bibrom-Amidodracylsäure (Beilstein u. Geitner) **100**, 72.
Bibromdracylsäure (v. Dens.) **100**, 172.
Bichlortoluol und Nitrobenzylchlorid (v. Dens.) **100**, 436.
Bigot, C. u. Fittig, einige neue synthetische Kohlenwasserstoffe, **102**, 378.
Binitrochlorphenylsäure (Stenhouse) **102**, 319.
Binitromesitylen (Fittig) **102**, 246.
Binitromesitylenamin (v. Dems.) **102**, 247.
Binitronaphtol, über dass. (Martius) **102**, 442.
Binitronaphtylsäure (v. Dems.) **102**, 447.
Binitrophenylsäure, Beiträge zur Kenntniss ders. (Gruner) **102**, 212.
Biotit, Zusammensetzung dess. (Kenngott) **101**, 437; alkalische Reaction dess. (v. Dems.) **101**, 476.
Birnbaum, Platinoxydhydrat und schweflige Säure, **100**, 123.
Bixin (Stein) **102**, 176; der als Fett bezeichnete Bestandtheil des rohen — (v. Dems.) **102**, 181.
Bisulfotoluylensäure (Griess) **101**, 88.
Bittermandelöl, quantitative Bestimmung des Mirbanöls in dems. (Wagner) **101**, 56.
Blakes. Johnson.
Blasenstein (eines Ochsen) von Kieselerde (Ritthausen) **102**, 374.
Blausäure, Entwickelung ders. mit Kaliumferrocyanür und Schwefelsäure (Reindel) **102**, 207.
Blei, Wirkung des Wassers auf dass. (Böttger) **100**, 190; Einwirkung dess. auf destillirtes Wasser (v. Dems.) **101**, 296; quantitative Bestimmung dess. durch Fällung der Bleisalze mit Zink (Stolba) **101**, 150; kohlensaures, Löslichkeit dess. in kohlensäurehaltigem Wasser (Wagner) **102**, 237.
Bleichlorid, über dass. (Nicklès) **100**, 494.
Bleichromrhodanid (Rösler) **102**, 317.
Bleioxyd, schwefelsaures, Zersetzbarkeit dess. bei hoher Temperatur (Boussingault) **102**, 93.
Bleuin (Wolff) **101**, 173.
Blondlot, Krystallisation des Phosphors durch Sublimation, **100**, 319.
Böttger, elektrische Batterie, **100**, 186; Wirkung des Wassers auf Blei, **100**, 190; Antimon für hydroelektrische Zwecke, **100**, 379;

essigsaures Natron, das geeignetste Salz zur Erzeugung grosser Wärme beim Krystallisiren seiner übersättigten Lösung, **101**, 288; ein neues sehr empfindliches Reagens auf Alkalien und alkalische Erden, **101**, 290; über verschiedene sehr empfehlenswerthe Combinationen Volta'scher Elemente, **101**, 291; über das Auftreten von Thalliumtrioxyd bei der Elektrolyse thalliumhaltiger Verbindungen und über eine auffallende Eigenschaft dieses Oxyds, **101**, 294; über Erzeugung baum- und strauchartiger Metallsalzvegetationen, **101**, 295; über die Einwirkung des Bleis auf destillirtes Wasser, **101**, 296.

Boisbaudran, Lecoq de, über die übersättigten Lösungen, **100**, 307.

Bolivia (Copaivabalsamsorte) (Flückiger) **101**, 244.

Bor, graphitartiges (Wöhler u. H. St. Cl.-Deville) **101**, 127

Boracit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 481.

Boraluminium (Wöhler u. Deville) **101**, 127.

Boraxlager und Salpeterlager, über die Entstehung ders. in Peru (Nöllner) **102**, 459.

Boussingault, Zersetzung der schwefelsauren Salze bei hoher Temperatur, **102**, 90.

Brachiopoden, Zusammensetzung der Schaalen und einiger Weichtheile ders. (Hilger) **102**, 418.

Brasilin, über dass. und dessen Fluorescenz (Schönbein) **102**, 167.

Braunstein, zur Chlorentwickelung gebrauchter, Regeneration dess. (Weldon) **102**, 478.

Brom und Jod, eine einfache Methode um dies. in derselben Flüssigkeit zu erkennen (Phipson) **102**, 184.

Bromamidobenzoësäure (Hübner, Ohly u. Philipp) **102**, 348.

Bromazobenzoësäure (v. Dens.) **102**, 349.

Brombenzolschweflige Säure (Otto u. Ostrop) **102**, 251.

Bromgallussäure (Hlasiwetz) **101**, 64.

α Bromnitrobenzoësäure, (Hübner, Ohly u. Philipp) **102**, 347.

Bromnitrodracylsäure (v. Dens.) **102**, 350.

Bromoxyphensäure (Hlasiwetz) **101**, 64.

Bromparaoxybenzoësaures Aethyl (Barth) **100**, 371.

Bromprotocatechusäure (v. Dems.) **101**, 121.

Brompyrogallussäure (Hlasiwetz) **101**, 64.

Bromthiosinnammoniumoxydhydrat (Maly) **100**, 327.

Bromtoluol (Beilstein) **102**, 480.

Bromvaleriansäure (Clark u. Fittig) **100**, 176.

Bromwasserstoff-Brompropionnitril (Engler) **102**, 355.

Bronzefarben, über dies. mit Bezug auf die internationale Ausstellung in Paris im Jahre 1867 (Wagner) **102**, 298.

Bronzeobjecte, alterthümliche, Analyse ders. aus der Sammlung des böhmischen Museums (Stolba) **101**, 139.

Brucea Sumatrana, Oel daraus (Oudemans) **100**, 419.

Buchner, Untersuchung des Mineralwassers zu Neumarkt in der Oberpfalz, **102**, 209.

Bulinginsky s. Erlenmeyer.
Bulk, C. s. Claus.
Butalanin, Valerolactinsäure und Chlorvaleriansäure (Schlebusch) 102, 313.
Butterfett, Elementarzusammensetzung dess. (Schulze u. Reinicke) 102, 241.
Buttersäuregährung des Roggenmehls (Ritthausen) 102, 326.

C.

Cämentkohle aus ungehärtetem Stahl (Rinman) 100, 35.
Caffein, Cinchonin und Chinin, Wirkung nascirenden Wasserstoffs auf dies. (Rochleder) 100, 256.
Caïncin und Chinovin und über das Aescigenin (v. Dems.) 102. 16.
Caïncigenin (v. Dems.) 102, 99.
Calophyllum inophyllum, Oel aus den Früchten von — (Oudemans) 100, 421.
Calvert, Cr., Oxydationen mittelst Kohle, 101, 397; Gehalt der Baumwollenfaser und einiger Samen an Phosphaten, 101, 441.
Campher, eine Lösung dess. in Steinöl :: Kalium (Malin) 102, 63.
Camphersäure (Hlasiwetz u. Grabowski) 102, 63.
Caprylenbromür (Rubien) 102, 312.
Capryliden und Oenanthyliden (v. Dems.) 102, 311.
Carboketonäther (Frankland u. Duppa) 101, 50.
Carbonate, alkalische Reaction ders. (Kenngott) 101, 4.
Carius, über Benzensäure und Phenose, 100, 179; Additionen von chloriger Säure, 100, 127; Synthese organischer Säuren mittels chloriger Säure, 102, 242.
Carminroth (Hlasiwetz u. Grabowski) 100, 332.
Carminsäure, über dies. (v. Dems.) 100, 329; —, Carminroth, Coccinin (v. Dems.) 100, 255.
Caro, über die Bildung der Rosolsäure, 101, 490.
Caro u. Wanklyn, Beziehungen des Rosanilins zur Rosolsäure, 100, 49.
Carstanjen, E., die Thalliumsäure, 101, 55; über das Thallium und seine Verbindungen, 102, 65 u. 129.
Cataspilit von Langbåns Eisengruben (Igelström) 101, 433.
Cement, über den Portland-, (Michaelis) 100, 257; Zusammensetzung einiger (v. Dems.) 100, 260; erhärteter Portland-, Zusammensetzung dess. (v. Dems.) 100, 301.
Cerbera Odollam, Oel von (Oudemans) 100, 411.
Cerberin (v. Dems.) 100, 411.
Ceten, über die Verbindungen dess. mit Brom und Chlor und deren Derivate (Chydenius) 101, 282.
Chamäleon, Titerstellung für dass. und die maassanalytische Bestimmung löslicher Ferro- und Ferridcyanverbindungen (Gintl) 101, 361.

Chapmann, E. T., einige Reactionen der Jodwasserstoffsäure, **101**, 383; Oxydation der Ameisensäure, **101**, 384; Synthese der Ameisensäure, **101**, 396; Bereitung von Zinkäthyl, **102**, 256.
Chapmann u. Schenk, über Pugh's Salpetersäurebestimmung, **102**, 380.
Chapmann u. Smith, quantitative Analyse durch begrenzte Oxydation, **101**, 385; neue Reaction zur Unterscheidung der Weinsäure und Citronensäure, **102**, 320; Wirkung des Zinks auf Phosphorchlorür und Jodäthyl, **102**, 320; s. Wanklyn.
Chevrier, über Eigenschaften des Schwefelchlorürs, **100**, 481.
Chinasäure, über dies. (Gräbe) **100**, 442.
Chinin, Cinchonin und Caffeïn, Wirkung nascirenden Wasserstoffs auf dies. (Rochleder) **100**, 256; binitrophenylsaures (Gruner) **102**, 227.
Chinolin, die höheren Homologen dess. (Williams) **102**, 335.
Chinolinblau, über dass. (Nadler u. Merz) **100**, 129.
Chinon, über den beweglich-thätigen Sauerstoff dess. (Schönbein) **102**, 158.
Chinovin, Caïncin und Aescigenin, über dies. (Rochleder) **102**, 16.
Chloräthyl und gechlortes Propylen, Untersuchungen über die Isomerie ders. (Oppenheim) **102**, 338.
Chlorbenzol, Tetra- und Penta-, (Otto u. Ostrop) **102**, 27.
Chlorcyanin (Nadler u. Merz) **100**, 134.
Chlordracylsäure (Beilstein u. Geitner) **100**, 435.
Chlorige Säure, additionale Vereinigung ders. mit organischen Körpern (Carius) **100**, 127.
Chlorit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 475; —, Hydrargillit, Pyrophyllit, Klinochlor und Pennin, Mittheilungen über dies. (v. Dems.) **101**, 17.
Chlorkalk- und Sodafabrikation, Verwerthung der Rückstände ders. (Kopp) **100**, 313.
Chlorkohlenstoff Julin's (Basset) **102**, 319.
Chlorsulfoform (Hartley) **101**, 60.
Chlorvaleriansäure, Valerolactinsäure, Butalanin (Schlebusch) **102**, 313.
Cholesterin und Hydrocarotin, die Identität ders. (Froehde) **102**, 414; — und Palmitinsäure im Fette des Roggensaamens (Ritthausen) **102**, 324.
Cholin und Neurin, die Identität ders. (Dybkowsky) **100**, 153.
Chromatische Verhältnisse des Annatos, Ferridacetats und Kaliumbichromats (Müller) **101**, 204.
Chrombronze (Wagner) **102**, 309.
Chromometrische Studien über Ferridsulfat (Müller) **101**, 193.
Chromrhodanidverbindungen, über einige (Rösler) **102**, 316.
Chromrhodanwasserstoff (v. Dems.) **102**, 317.
Chydenius, J., über die Verbindungen des Ceten mit Brom und Chlor und deren Derivate, **101**, 282.

Cinchonin, Chinin und Caffeïn, Wirkung nascirenden Wasserstoffs auf dies. (Rochleder) **100**, 256.
Citronensäure und Weinsäure, neue Reaction zur Unterscheidung ders. (Chapmann u. Smith) **102**, 320.
Clark, J. u. Fittig, einige neue Derivate der Baldriansäure, **100**, 176.
Claus, A., über die Oxydation des Amylalkohols, **102**, 384.
Claus, A. u. Bulk, über die Crotonsäure und deren Salze, **100**, 169.
Claus, A. u. Keesé, über Neurin und Sinkalin, **102**, 24.
Clemondot, über die Entglasung des Glases, **101**, 496.
Cleve, P. T., über brom- und jodhaltige ammoniakalische Platinverbindungen, **100**, 22.
Cleve, P. T. u. Nordenskjöld, über die eisenhaltigen Kolloidsilicate, **100**, 119.
Cloëz, S., Schwefelkohlenstoff zur Vertilgung schädlicher Thiere, **100**, 314.
Coccinin, Zersetzungsproduct des Carminroth durch schmelzendes Kali (Hlasiwetz u. Grabowski) **100**, 256 u. 340.
Commaille, A., Analyse der Milch einer Katze, **100**, 316.
Cooke, J., eine neue Mineralspecies, Kryophyllit, **101**, 468; Bestimmung des Eisenoxyduls in Silicaten, die in gewöhnlichen Mineralsäuren unlöslich sind, **102**, 454.
Copaivabalsam, Bemerkungen über dens. (Flückiger) **101**, 235.
Coriamyrtin (Bibau) **100**, 303.
Corundophilit, Zusammensetzung dess. (Smith) **101**, 437.
Crafts, J. M., über die Aether der Säuren des Arsens, **102**, 96.
Crookesit, Untersuchung dess. (Nordenskjöld) **102**, 457.
Crotonsäure und deren Salze (Claus u. Bulk) **100**, 169.
Cuminol und Cymol, Oxydationsproducte ders. (Erlenmeyer und Bulinginsky) **100**, 438.
Cyan, über die Chlorverbindungen dess. (Gautier) **100**, 45.
Cyamin und Ozon, über die Verbindbarkeit ders. (Schönbein) **102**, 161.
Cyaninplatinchlorid (Nadler u. Merz) **100**, 140.
Cyaninsalze und Sulfatcyanin (v. Dens.) **100**, 139.
Cyanwasserstoffsäure s. Blausäure.
Cymol und Cuminol, Oxydationsproducte ders. (Erlenmeyer und Bulinginsky) **100**, 438.

D.

Damour, A., über eine von alten Völkern Südamerikas dargestellte Legirung von Gold, Silber und Kupfer, **101**, 255.
Danait, Glaukodot und Arsenkies (Tschermak) **100**, 445.
Dareste, C., eine stärkeähnliche Substanz im Eigelb, **100**, 507.
Debray, zur Prüfung auf Alkalimetalle, **100**, 64.
Delafontaine, M., Oxydationsstufen des Niobiums, **100**, 117.
Desmin, alkoholische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 474.

Deville, H. St. Claire- s. Wöhler.
Diacetoweinsäure (Perkin) 101, 393.
Diäthylaceton (Frankland u. Duppa) 101, 51.
Diallyl, Darstellung dess. (Linnemann) 100, 380.
Diaminplatinabibrombinitrat (Cleve) 100, 24.
Diaminplatinabibromoxyd, Oxalate dess. (v. Dems.) 100, 25; Carbonat und Phosphat dess. (v. Dems.) 100, 26.
Diaminplatinabromchlorid (v. Dems.) 100, 23; basisches (v. Dems.) 100, 24.
Diaminplatinabromid (v. Dems.) 100, 23; basisches (v. Dems.) 100, 24.
Diaminplatinabromoxyd, Nitrate dess. (v. Dems.) 100, 24; Sulfat und Bichromat dess. (v. Dems.) 100, 25.
Diaminplatinajodchlorid (v. Dems.) 100, 26.
Diaminplatinajodid (v. Dems.) 100, 26.
Diaminplatinajodoxyd, Nitrat dess. (v. Dems.) 100, 26; Sulfat dess. (v. Dems.) 100, 27.
Diaminplatinamonobrombisulfonitrat (v. Dems.) 100, 25.
Diaminplatinamonobromtrinitrat (v. Dems.) 100, 25.
Diaspor, Andesin und Margarit, Analysen ders. (Jackson) 101, 443; alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 484.
Diazoamidbrombenzol (Griess) 101, 84.
Diazobenzol und Verbindungen dess. mit Säuren etc. (v. Dems.) 101, 74; Zersetzungsproducte von — und Verbindungen (v. Dems.) 101, 79.
Diazobenzolimid (v. Dems.) 101, 78.
Diazobibrombenzol und Verbindungen (v. Dems.) 101, 85.
Diazobibrombenzolimid (v. Dems.) 101, 85.
Diazobichlorbenzol-Verbindungen (v. Dems.) 101, 86.
Diazobrombenzol und Verbindungen (v. Dems.) 101, 82.
Diazobrombenzolimid (v. Dems.) 101, 84.
Diazochlorbenzol und Verbindungen (v. Dems.) 101, 85.
Diazojodbenzol und Verbindungen (v. Dems.) 101, 86.
Diazonaphtol-Verbindungen (v. Dems.) 101, 89.
Diazonitranisol und Verbindungen (v. Dems.) 101, 89.
Diazonitrobenzolverbindungen, α und β (v. Dems.) 101, 86.
Diazotoluol und Verbindungen (v. Dems.) 101, 88.
Diazotoluolamidbenzol (v. Dems.) 101, 89.
Dibenzyl, über dass. (Fittig) 102, 64.
Dibromlecanorsäure (Hesse) 100, 165.
Dibromorsellinsäure (v. Dems.) 100, 168; Amyläther ders. (v. Dems.) 100, 169.
Dichlordiphenyl (Griess) 101, 94.
Dijodaceton (Simpson) 102, 380.
Dikaliumammoniumcyanür (Reindel) 100, 9.
Dikaliumnatriumcyanür (v. Dems.) 100, 6.
Dimethylaceton (Frankland u. Duppa) 101, 53.
Dimonobromacetamid (Engler) 102, 356.

Dimonobrombutyramid (Engler) **102**, 356.
Dimonobrompropionamid (v. Dems.) **102**, 356.
Dimonochlorallylamin (v. Dems.) **102**, 190.
Dinitroamyltoluol (Bigot u. Fittig) **102**, 379.
Diopsid, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 480.
Diphenylalkohol (Griess) **101**, 92.
Disalicyl, Benzo-, Methyl- und Aethylsalicyl, die Hydrüre ders. (Perkin) **102**, 342.
Dispolin (Williams) **102**, 336.
Disulfobenzol und Sulfobenzol (Fleischer) **100**, 436.
Disulfophenylensäure (Griess) **101**, 80.
Ditolyl, über dass. (Fittig) **100**, 189.
Dogiel, J., über das Vorkommen flüchtiger Fettsäuren in der Galle, **101**, 298.
Domeyko, über die Selenüre der Minen von Cacheuta in Südamerika, **100**, 506.
Doppelcyanüre, über einige (Reindel) **100**, 6.
Duchemin, Em., eine galvanische Kette mit Pikrinsäure, **102**, 55
Duclaux, E., über ein Hydrat des Schwefelkohlenstoffs, **102**, 183.
Dumas, Analyse eines sehr harten Anthracits, **101**, 314.
Duppa s. Frankland.
Dybkowsky, W., über die Identität des Cholins und des Neurins, **100**, 153.

E.

Eigelb, Notiz über den Farbstoff dess. (Städeler) **100**, 148; eine stärkeähnliche Substanz in dems. (Dareste) **100**, 517.
Eisen, Stickstoffgehalt im Roheisen etc. (Rinman) **100**, 33; kohlensaures, Löslichkeit dess. in kohlensäurehaltigem Wasser (Wagner) **102**, 236; rothglühendes, die Durchsichtigkeit dess. (Secchi) **102**, 55.
Eisenglanz, Titaneisenerz und Magneteisenerz :: Phosphorsalz vor dem Löthrohr (Rose) **101**, 223; :: Borax (v. Dems.). **101**, 228.
Eisenoxyd und Eisenoxydul, :: Borax und Darstellung von krystallisirtem Eisenglanz und Magneteisenerz (v. Dems.) **102**, 390; hippursaures, über dass. und die Bestimmung der Hippursäure (Salkowski) **102**, 327.
Eisenoxydul, Bestimmung dess. in Silicaten, die in gewöhnlichen Mineralsäuren unlöslich sind (Cooke) **102**, 454; binitrophenylsaures (Gruner) **102**, 225.
Eisenring von einem heidnischen Grabhügel, Untersuchung dess. (Stolba) **101**, 144.
Eisenstein s. Laming'sche Masse.
Eisenthongranat, Almandin, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 478.
Eisenvitriol, Gewinnung dess. aus Hohofenschlacken (Mène) **100**, 315.

Ekmannit, Hydrotephroit und Pyroaurit, neue Mineralien und Analyse ders. (Igelström) **100**, 183.
Elementaranalyse organischer Substanzen (Rochleder) **100**, 251; organischer Körper (Baumhauer) **101**, 257; hygroskopischer Substanzen (Stein) **100**, 55; quantitative Analyse durch begrenzte Oxydation (Chapman u. Smith) **101**, 385.
Emmaquelle zu Gleichenberg in Steiermark, Analyse ders. (Gottlieb) **102**, 472.
Engler, C., Trichlorhydrin und Ammoniak, **102**, 190; über einige Nitrile, **102**, 355.
Entglasung des Glases (Clemandot) **101**, 496.
Epidot, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 479.
Erdöl s. Rangoon-Erdöl.
Erlenmeyer u. Bulinginsky, Oxydationsproducte des Cuminols und Cymols, **100**, 438.
Ernst, Th. s. Fittig.
Erythrin (Hesse) **100**, 166.
Eserin (Vée) **101**, 507.
Essigsäure, zur Titrirung ders. (Merz) **101**, 301; und Propionsäure, über das Vorkommen ders. in der Galle (Dogiel) **101**, 298.
Espartofaser, Zusammensetzung ders. (Macadam) **101**, 448.
Ettidin (Williams) **102**, 337.
Eukairit, Analyse dess. (Nordenskjöld) **102**, 456.
Experimental-Chemie, einige Beiträge zu ders. (Merz) **101**, 261.

F.

Fahlerz von Långbans Gruben in Wermland, Analyse ders. (Paykolt) **100**, 62; und Nakrit, Analysen ders. (Smith) **101**, 497.
Farben. Farbstoffe. Farbstoff der Stammrinde des Apfelbaums (Rochleder) **100**, 247; zwei neue Anilinderivate (Wolff) **102**, 170; Constitution einzelner Anilinfarbstoffe (v. Dems.) **101**, 169; über das Binitronaphtol (Martius) **102**, 442; Carminsäure, Carminroth und Coccinin (Hlasiwetz und Grabowski) **100**, 255 u. 329; über das Chinolinblau und einige Cyaninsalze (Nadler u. Merz) **100**, 129; Notiz über den Farbstoff des Eigelbs (Städeler) **100**, 148; Untersuchung über das Hämatoidin (Holm) **100**, 142; Farbstoff der Nebennieren (v. Dems.) **100**, 152; Beitrag zur Kenntniss des Orleansfarbstoffs (Stein) **102**, 175; über die wichtigsten Orseilleflechten *Roccella fuciformis* und *tinctoria* (Hesse) **100**, 164; über einige Varietäten von Orseilleflechten (Stenhouse) **101**, 399; über Safran (Weiss) **101**, 65; Pariser Violett, ein neuer Anilinfarbstoff (Laut) **102**, 317.
Feldspath, :: Phosphorsalz (Rose) **101**, 228; und Laven, Analysen ders. (Haughton) **101**, 501.
Fellenberg, L. R. v., Analyse einiger neuer Mineralien: grünes

Mineral aus dem Berner Oberland, Serpentin aus dem Malonkerthal und Kalkspath von Merligen, **101**, 32.

Fernlunds, F. Wilh., die Sättigungscapacität der Ueberjodsäure, **100**, 99.

Ferridacetat, Kaliumbichromat und Annato, über einige chromatische Verhältnisse ders. (Müller) **101**, 204.

Ferridcyan- und *Ferrocyanverbindungen*, über die maassanalytische Bestimmung ders. und eine Titerstellung für Chamäleon (Gintl) **101**, 361.

Ferridsulfat, chromometrische Studien über dass. (Müller) **101**, 193.

Ferrocyanür und Ferrocyanid (Reindel) **102**, 39; über einige Verbindungen ders. (v. Dems.) **102**, 43.

Fettalkohole, Darstellung ders. aus ihren Anfangsgliedern (Siersch) **102**, 311.

Fette, ostindische, chemische Untersuchung ders. (Oudemans) **100**, 409; thierische, Elementarzusammensetzung ders. (Schulze und Reinicke) **102**, 239.

Fettsäuren, über einige neue Derivate ders. (Gal) **101**, 284.

Feuerstein von der Insel Rügen, Untersuchung des weissen Ueberzugs und der innern schwarzen Masse dess. (Frisch) **102**, 128.

Feuervergoldung nach Dufresne s. Vergoldung.

Fittig, R., das Ditolyl, **100**, 189; über das Mesitylen, **102**, 245; über das Dibenzyl, **102**, 64.

Fittig, R. u. Ernst, über Methyl- und Aethylxylol, **100**, 174.

Fittig, R. s. Bigot u. Clark.

Flechten s. Orseilleflechten.

Fleischer, M., über Sulfobenzol und Disulfobenzol, **100**, 436; ein Isomeres des Phenyltolylamins, **100**, 439.

Flückiger, F. A., Bemerkungen über den Copaivabalsam, **101**, 235.

Fluorescenz des Cubaholzes (Goppelsröder) **101**, 408.

Flussspathe, Farbstoffe ders. (Wyrouboff) **100**, 58.

Flusswasser. Analyse des Pregels und Oberteichs bei Königsberg (Werther) **100**, 499.

Forchhammer, Zusammensetzung des Oerstedtits, **100**, 105.

Frankland u. Duppa, synthetische Untersuchungen über die Aether, **101**, 50.

Fremy, E., über die isomeren Zustände der Kieselsäure, **102**, 60.

Friedel, C. u. Ladenburg, über einige Verbindungen des Siliciums und über die Analogien dieses Elementes mit dem Kohlenstoff, **101**, 273; über einen neuen Kohlenwasserstoff, **101**, 315; über Kieselessigsäureanhydrid, **101**, 446.

Frisch, K., über das Kreosot, **100**, 223; zur Prüfung der calcinirten Soda, **100**, 254; Untersuchung des weissen Ueberzugs und der innern schwarzen Masse eines Feuersteins von der Insel Rügen, **102**, 128.

Fritzsche, über die festen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers, **101**, 333.

Froehde, A., über die Rolle, welche das salpetrigsaure Ammoniak in der Natur spielt, **102**, 46; über die Identität von Hydrocarotin und Cholesterin, **102**, 424.

G.

Gährung. Buttersäuregährung des Roggenmehls (Ritthausen) **102**, 326.
Gal, H., über einige Derivate der Fettsäuren, **101**, 284.
Galenit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 482.
Galle, über das Vorkommen flüchtiger Fettsäuren in ders. (Dogiel) **101**, 298.
Gallussäure, Basicität ders. (Hlasiwetz) **101**, 113; Umwandlung ders. in Gerbsäure (Löwe) **102**, 111; —, Pyrogallussäure und Oxyphensäure, über die Bromderivate ders. (Hlasiwetz) **101**, 63.
Galvanische Kette mit Pikrinsäure (Duchemin) **102**, 55.
Gase, Adhäsion ders. an der Oberfläche fester Körper (Matteucci) **101**, 256; brennbare, Analyse ders. und des Leuchtgases (Grass) **102**, 257.
Gauhe, Fr., ist das Product der Einwirkung von Jodphosphor auf wässerige Pikrinsäure Pikrammoniumjodid oder jodwasserstoffsaures Triamidophenol, **101**, 303.
Gautier, A., über die Chlorverbindungen des Cyans, **100**, 45.
Geitner s. Beilstein.
Gentele, J. G., über Friedel und Craft's Silicononyl-Alkohol, **100**, 449; über den Siedepunkt der Aether und Alkohole und der entsprechenden Sulfüre und Sulfhydrate, **100**, 450; über Benzylamin und Toluidin, **100**, 452; Aehnlichkeit in dem Verhalten von CO und NO in chemischen Verbindungen, worin sie entweder die Stelle einer Base oder einer Säure einnehmen, **100**, 463.
Gerbsäure der Eichenrinde (Grabowski) **102**, 62; Umwandlung der Gallussäure in dies. (Löwe) **102**, 111.
Gerbsäuren, über einige (Hlasiwetz) **101**, 97.
Gernez, Trennung der linksdrehenden von den rechtsdrehenden Tartraten durch übersättigte Lösungen, **100**, 315.
Gewicht, specifisches, wässeriger Phosphorsäure-Lösungen (Watts) **101**, 58.
Gillingit und Wittingit, Analysen ders. (Cleve u. Nordenskjöld) **100**, 122.
Gin-shi-bu-ichi, eine japanische Legirung (Pumpelly) **101**, 439.
Gintl, W. Fr., ein neuer Quetschhahn, **100**, 440; über die maassanalytische Bestimmung löslicher Ferro- und Ferridcyanverbindungen und eine Titerstellung für Chamäleon, **101**, 361.
Gladstone, über Pyrophosphorsäure, **102**, 367.
Glas, die Entglasung dess. (Clemandot) **101**, 496; über dass. (Pelouze) **101**, 449; Färbung dess. (v. Dems.) **101**, 457.
Glaser, C., Verwandlung des Anilins in Azobenzol, **102**, 189.

Glaukodot, Danait und Arsenkies, über dies. (Tschermak) **100,** 445; von Hakansbö (Kobell) **102,** 409.
Glaukonit von Havre, über dens. (Haushofer) **102,** 38.
Goldchlorid und Platinchlorid, über einige Verbindungen ders. (Weber) **101,** 42.
Gossampinus albus, Oel daraus (Oudemans) **100,** 415.
Goppelsröder, Fr., über eine fluorescirende Substanz aus dem Kubaholze, **101,** 408; über feuerfesten Thon aus der Umgebung von Basel, **101,** 444.
Gottlieb, Analyse der Emmaquelle zu Gleichenberg, **102,** 472.
Grabowski, A., über die Gerbsäure der Eichenrinde, **102,** 62; siehe Hlasiwetz.
Gräbe, C., über die Chinasäure, **100,** 442; Phenol aus Anisol, **100,** 178; über die Oxysäuren der aromatischen Reihe, **100,** 179; Bildung der Anissäure aus Paroxybenzoësäure, **100,** 180; über Methylsalicylsäure, **100,** 182.
Graham, T., über das in dem Meteoreisen von Länarto eingeschlossene Gas, **102,** 191.
Grass, C. O., zur Analyse brennbarer Gase, insbesondere des Leuchtgases, **102,** 257.
Griess, P., Ersetzung des Wasserstoffs durch Stickstoff in organischen Verbindungen, **101,** 74.
Gruner, H., Beiträge zur Kenntniss der Binitrophenylsäure, **102,** 222.
Guajakharz, blaues, Gehalt dess. an Ozon (Schönbein) **102,** 155; einige Angaben über dass. (v. Dems.) **102,** 164.
Guanidin, Synthese dess. (Hofmann) **100,** 48.
Guen, le, ein Verfahren Wolfram mit Gusseisen im Wilkinson'schen Ofen zu verbinden, **100,** 447; über Wolfram-Bessemerstahl, **101,** 314.
Gurjun-Balsam (Flückiger) **101,** 249.
Gusseisen mit Wolfram im Wilkinson'schen Ofen zu verbinden (Le Guen) **100,** 447.
Gustavson, G., über die Einwirkung von Brom und Jod auf phosphorige Säure, **101,** 123.

H.

Hadow, E. A., über die Platinbasen, **100,** 30.
Hämatoidin, Untersuchung über dass. (Holm) **100,** 142.
Härtungskohle aus gehärtetem Stahl (Rinman) **100,** 35.
Hagemann, G., zwei neue Mineralien als Begleiter des Kryoliths, **101,** 382.
Hammelfett, Elementarzusammensetzung dess. (Schulze u. Reinicke) **102,** 239.
Harmalon, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101,** 475.
Harn, menschlicher, Bestandtheile dess. (Schunck) **100,** 125.

Harnstoff, binitrophenylsaurer (Gruner) **102**, 228.
Hartley, W. N., über Chlorsulfoform, **101**, 60.
Haughton, S., Analyse zweier Meteoriten, **101**, 498; Analysen einiger Laven und eines Feldspaths, **101**, 501.
Haushofer, K., über den Malakolith von Gefrees und Glaukonit von Havre, **102**, 35.
Hefe, über die Entstehung ders. (Bail) **101**, 47.
Heintzel, C., über die Malonsäure, **100**, 185; über Triamidophenol und Amidodiimidophenol, **100**, 193; Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Pikrinsäure, **100**, 209.
Henning, über die Schwefelung und Entschwefelung der zur Reinigung des Leuchtgases gebrauchten Masse, **102**, 411.
Hermann, R., Zusammensetzung des Ilmenorutils, **100**, 100; über das Atomgewicht des Tantals und die Zusammensetzung der Verbindungen dieses Metalls, **100**, 385; über Rewdanskit und Darstellung des Nickels aus diesem neuen Mineral, **102**, 405; fortgesetzte Bemerkungen zu Marignac's Untersuchungen über das Ilmenium und Niobium, **102**, 399.
Hesse, O., über die wichtigsten Orseilleflechten, **100**, 164; über das Rhöadin, **100**, 429; über Pseudomorphin, **101**, 494; über das Physostigmin, **101**, 505.
Hilger, über die chemische Zusammensetzung der Schaalen und einiger Weichtheile lebender Brachiopoden, **102**, 418.
Hippursäure, Bestimmung ders. und über das hippursaure Eisenoxyd (Salkowski) **102**, 327.
Hisingerit und Skotiolit, Analysen ders. (Cleve u. Nordenskjöld) **100**, 120.
Hlasiwetz, über Kaffeegerbsäure und Kaffeesäure, **100**, 256; Hydrokaffeesäure, **100**, 445; über die Bromderivate der Gallussäure, Pyrogallussäure und Oxyphensäure, **101**, 63; über einige Gerbsäuren, Kaffeegerbsäuren etc. **101**, 97; über die Bestandtheile des Thees, **101**, 109; über die Basicität der Gallussäure, **101**, 113; besondere Art der Auflösung des Jods bei Gegenwart gewisser organischer Verbindungen, **101**, 315.
Hlasiwetz u. Grabowski, über Carminsäure, Carminroth und Coccinin, **100**, 255; über die Carminsäure, **100**, 329; das Verhalten der Camphersäure bei der Oxydation mit schmelzendem Aetzkali, **102**, 63.
Hoffmann, R., über die Ursache der Brüchigkeit der Knochen beim Rindvieh, **101**, 129.
Hofmann, A. W., über die Verwandlung der aromatischen Monamine in kohlenstoffreichere Säuren, **100**, 241.
Hohofenschlacken, Verwendung ders. zur Gewinnung von Eisenvitriol (Mène) **100**, 315.
Holm, F., die chemischen Bestandtheile der Nebennieren, **100**, 150; über das Hämatoidin, **100**, 142.

Honigsteinsäure, über die Constitution ders. (Baeyer) **100**, 318.
Hopfen, über den Bitterstoff dess. und die Mittel denselben zu beseitigen (Leuchs) **101**, 137.
Hoppe-Seyler, Indium im Wolfram, **100**, 381.
Hübner, eine schwarze Pharaoschlange, **102**, 187.
Hübner, Ohly u. Philipp, Isomerien der aromatischen Säuren, **102**, 346.
Huizinga, D., über den Nachweis und die Anwesenheit des Ozons in der Atmosphäre, **102**, 193.
Hundefett, Elementarzusammensetzung dess. (Schulze u. Reinicke) **102**, 241.
Hunt, T. H., über die allgemeinen metallurgischen Methoden von Whelpley u. Storer, **102**, 362.
Hunt, J. St., Reactionen der Kalk- u. Magnesiasalze, **101**, 378.
Hyalophan (Igelström) **101**, 434.
Hydrargillit, Pyrophillit, Pennin, Chlorit, Klinochlor, Mittheilungen über dies. (Kenngott) **101**, 17.
Hydrocarotin und Cholesterin, die Identität ders. (Froehde) **102**, 424.
Hydrokaffeesäure (Hlasiwetz) **100**, 445.
Hydrokomen- u. Hydromekonsäure (v. Korff) **100**, 443.
Hydromekonsäure und Hydrokomensäure (v. Dems.) **100**, 443.
Hydrotephroit von Pajsberg, Ekmannit von Brunsjö, Eisengrube und Pyroaurit von Långbans Eisengrube, neue Mineralien, Analysen ders. (Igelström) **100**, 183.
Hydrozinkit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 482.
Hygroskopische Substanzen, Elementaranalyse ders. (Stein) **100**, 55.

J.

Jackson, C. T., Mineralien aus der Smirgelgrube von Chester, Analysen von Andesin, Margarit und Diaspor, **101**, 443; Saphir aus der Smirgelgrube in Chester, **101**, 448.
Janasch, P., Trixylylamin, **102**, 189; Trichlordracylsäure, **102**, 192.
Jefferisit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 476.
Igelström, L. J., Analyse neuer schwedischer Mineralien, Lamprophan und Amphithalit, **100**, 126; Analysen neuer Mineralien aus Wermland und Oerebro, Hydrotephroit, Ekmannit und Pyroaurit, **100**, 183; Analysen von Mineralien aus Wermland, **101**, 432.
Ilmenium und Niobium, fortgesetzte Bemerkungen zu Marignac's Untersuchungen über dies. (Hermann) **102**, 399; — — und Tantal (Marignac) **101**, 459.
Ilmenorutil, Zusammensetzung dess. (Hermann) **100**, 100.
Indium, zur Kenntniss dess. (Winkler) **102**, 273; im Wolfram (Hoppe-Seyler) **100**, 381.
Indiumoxyd (Winkler) **102**, 286; -hydrat (v. Dems.) **102**, 289.
Indiumsalze (v. Dems.) **102**, 290.

Indiumsuboxyd (Winkler) **102**, 283.
Jod, besondere Art der Auflösung dess. bei Gegenwart gewisser organischer Verbindungen (Hlasiwetz) **101**, 315; und Brom, einfache Methode der Erkennung ders. in einer Flüssigkeit (Phipson) **102**, 184.
Jodäthyl und Phosphorchlorür, :: Zink (Chapmann u. Smith) **102**, 320.
Jodcyanin (Nadler u. Merz) **100**, 130.
Jodparaoxybenzoësäure (Barth) **100**, 372.
Jodphosphor, :: wässeriger Pikrinsäure, resultirt Pikrammoniumjodid oder jodwasserstoffsaures Triamidophenol (Gauhe) **101**, 303.
Jodsilber, über die Eigenschaft dess. sich in der Wärme zusammenzuziehen und beim Erkalten auszudehnen (Fizeau) **100**, 507.
Jodwasserstoffsäure, Darstellung ders. (Winkler) **102**, 33; einige Reactionen ders. (Chapman) **101**, 383.
Johnson, S. W. und Blake, über natürliches Vorkommen von Terpin (Terpentinölhydrat) **101**, 504.
Isatropasäure (Lossen) **100**, 428.
Isodulcit, das Oxydationsproduct dess. (Malin) **102**, 63.
Isolin (Williams) **102**, 337.
Isopropaceton (Frankland u. Duppa) **101**, 54.
Isopropylessigsäure und deren Aether (v. Dens.) **101**, 54.
Itaveinsäure (Wilm) **101**, 493.

K.

Kaffeegerbsäure (Hlasiwetz) **100**, 256 u. **101**, 98.
Kaffeesäure (v. Dems.) **101**, 99.
Kalium und Natrium, über Lichtentwickelung bei der Oxydation ders. an der Luft (v. Baumhauer) **102**, 123.
Kaliumbichromat, Ferridacetat und Annato, über einige chromatische Verhältnisse ders. (Müller) **101**, 204.
Kaliumchromrhodanid (Rösler) **102**, 316.
Kaliumdinatriumferrocyanid (Reindel) **102**, 45.
Kaliumdieisenferrocyanid (v. Dems.) **102**, 42.
Kaliumquecksilberrhodanid (Philipp) **101**, 180.
Kalium-Tantalfluorid (Hermann) **100**, 394; — und Kaliumsiliciumfluorid (v. Dems.) **100**, 395.
Kaliumtantaloxyfluorid (v. Dems.) **100**, 395.
Kalium- und Ammoniumverbindungen, Isomorphismus von Thalliumverbindungen mit dens. (Roscoe) **101**, 56.
Kalk, oxalsaurer, krystallisirter, Verfahren zur Darstellung dess. (Monier) **100**, 447; schwefelsaurer, Zersetzung dess. bei hoher Temperatur (Boussingault) **102**, 90.
Kalkeisengranat, Allochroit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 478.
Kalk- und Magnesiasalze, Reactionen ders. (Hunt) **101**, 378.

Kalkseife, flüssige Kohlenwasserstoffe als Destillationsproducte einer (Warren u. Storer) **102**, 436.

Kalkspath von Merligen, Serpentin aus Graubünden und ein grünes Mineral aus dem Berner Oberland, Analysen ders. (v. Fellenberg) **101**, 32.

Kalkthongranat, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 478.

Kammfett, Katzenfett, Menschenfett und Butterfett, Elementarzusammensetzung ders. (Schulze u. Reinicke) **102**, 241.

Karakone, japanisches Glockenmetall (Pumpelly) **101**, 440.

Kassiterit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 483.

Katzenfett, Kammfett, Menschenfett und Butterfett, Elementarzusammensetzung ders. (Schulze u. Reinicke) **102**, 241.

Katzenmilch, Analyse ders. (Commaille) **100**, 316.

Keesé, C. s. Claus.

Kenngott, A., über die alkalische Reaction verschiedener Minerale, **101**, 1 u. 474; Mittheilungen über den Richmondit, Osmelith und Neolith, **101**, 6; Mittheilungen über den Pyrophyllit, Hydrargillit, Pennin, Chlorit und Klinochlor, **101**, 17.

Kesselstein eines Seedampfers, Analyse dess. (Völcker) **101**, 497.

Kieselessigsäureanhydrid (Friedel u. Ladenburg) **101**, 446.

Kieselfluorkupfer, über dass. (Stolba) **102**, 7.

Kieselfluorrubidium, über dass. (v. Dems.) **102**, 1.

Kieselfluorverbindungen, krystallisirte, Bestimmung des Wassergehalts ders. (v. Dems.) **101**, 157.

Kieselsäure, über die isomeren Zustände ders. (Fremy) **102**, 60.

Klein s. Verson.

Klinochlor, Chlorit, Hydrargillit, Pyrophyllit und Pennin, Mittheilungen über dies. (Kenngott) **101**, 17.

Klinochlor, alkalische Reaction dess. (v. Dems.) **101**, 475.

Knochen, über die Ursachen der Brüchigkeit ders. beim Rindvieh (Hoffmann) **101**, 129.

Kobalt, Trennung dess. vom Nickel und Trennung des Mangans von Kobalt und Nickel (Terreil) **100**, 52; und Nickel, über die Aequivalente ders. (Sommaruga) **100**, 100.

Kobell, F. v., über den Glaukodot von Hakansbö, **102**, 409.

Kochsalz, Bedeutung dess. für den menschlichen Organismus (Verson u. Klein) **101**, 62; : : Zink und Zinkoxyd (Siersch) **100**, 507.

Kohle, Oxydationen mittelst ders. (Calvert) **101**, 397; s. a. Cämentkohle und Härtungskohle.

Kohlenoxyd und Wasserstoff, Absorption ders. durch schmelzendes Kupfer (Caron) **100**, 497.

Kohlensäure, Gehalt der Luft an ders. (Thorpe) **101**, 438; über die Absorption ders. durch einige Oxyde (Kolb) **102**, 56.

Kohlenstoff, Analogien des Siliciums mit dems. (Friedel u. Ladenburg) **101**, 273.

Kohlenwasserstoff, ein neuer (Friedel u. Ladenburg) **101**, 315.
Kohlenwasserstoffe, über Verbindungen ders. mit unterjodiger Säure (Lippmann) **100**, 479; über die Wirkungen ders. auf einander (Berthelot) **100**, 483; aromatische, die Umwandlung ders. in Phenole (Würtz) **102**, 430; feste, des Steinkohlentheers (Fritzsche) **101**, 333; flüssige, und andere kohlenstoffreiche Materien, über die Beschleunigung der Oxydation des Weingeistes durch dies. und Bildung von Wasserstoffsuperoxyd dabei (Schönbein) **100**, 469; flüssige, als Destillationsproducte einer Kalkseife (Warren u. Storer) **102**, 436; einige neue synthetische (Bigot u. Fittig) **102**, 378.
Kolb, J., über die Absorption der Kohlensäure durch einige Oxyde, **102**, 56.
Kolbe, H., kritische Bemerkungen zu Heintzel's Abhandlung über das Triamidophenol, **100**, 375.
Kolloid-Silicate, eisenhaltige, über dies. (Cleve u. Nordenskjöld) **100**, 119.
Kónya, S., Analyse der Ursprungsquelle in Baden bei Wien, **101**, 317; chemische Untersuchung der Ursprungsquelle in Baden bei Wien, **102**, 464.
Kopp, E., Verwerthung der Rückstände der Chlorkalk- und Sodafabrikation, **100**, 313.
Korff, J. v., Hydromekon- und Hydrokomensäure, **100**, 443.
Kreosot, über dass. (Frisch) **100**, 223.
Kreusler, U. s. Beilstein.
Kryolith, einige Begleiter dess., der dimetrische Pachnolith und der Arksutit (Hagemann) **101**, 382.
Kryophillit, eine neue Mineralspecies (Cooke) **101**, 468.
Krystallisation einiger Schwefelmetalle (Sidot) **100**, 310; des Phosphors durch Sublimation (Blondlot) **100**, 319.
Kubaholz, über eine fluorescirende Substanz aus dems. (Goppelsröder) **101**, 408.
Kubel, W., Bestimmung der salpetrigen Säure durch übermangansaures Kali, **102**, 229.
Kupfer, quantitative Trennung dess. von Palladium (Wöhler) **100**, 440; zur Bestimmung dess. (Ullgren) **102**, 477; schmelzendes, Absorption von H und CO durch dass. (Caron) **100**, 497; zum Titriren dess. (Lafollye) **101**, 447; über das krystallisirte Kieselfluorkupfer (Stolba) **102**, 7; kohlensaures, Löslichkeit dess. in kohlensäurehaltigem Wasser (Wagner) **102**, 235.
Kupferhypersulfidammonium, Darstellung dess. (Vohl) **102**, 32.
Kupfersalze, über einige basische (Reindel) **100**, 1.
Kupfersulfat, basisches (v. Dems.) **100**, 1.
Kupfersulfate, basische, über dies. (v. Dems.) **102**, 204.
Kupfertantalfluorid (Hermann) **100**, 397.

L.

Ladenburg, A., Synthese der Anissäure = Methylparoxybenzoësäure, **102**, 351; s. a. Friedel.
Lafollye, de, Titriren des Kupfers, **101**, 447.
Laming'sche Masse, über die Schwefelung und Entschwefelung ders. (Henning) **102**, 411.
Lamprophan und Amphithalit, Analyse ders. (Igelström) **100**, 126.
Laspeyres, H., über die chemische Zusammensetzung des Prehnits, **102**, 357.
Laut, Ch., über Pariser-Violett, **102**, 317.
Lautsch, C. G., die Sättigungscapacität und Salze der Ueberjodsäure, **100**, 65.
Læven und Feldspath, Analysen einiger ders. (Haughton) **101**, 501.
Lazulith, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 483.
Lecanorsäure, Darstellung dess. (Hesse) **100**, 164.
Lecoq, de s. Boisbaudran.
Legirung von Kupfer, Silber und Gold, Analyse ders. (Damour) **101**, 255.
Legirungen, über einige japanische (Pumpelly) **101**, 439.
Lepiden (Zinin) **101**, 161.
Leuchs, J. C., über den Bitterstoff des Hopfens und die Mittel denselben zu beseitigen, **101**, 137.
Leuchtgas, über die Schwefelung und Entschwefelung der zur Reinigung dess. gebrauchten Masse (Henning) **102**, 411; aus Petroleumrückständen, Analyse ders. (Reim) **102**, 59; zur Analyse dess. und anderer brennbarer Gase (Grass) **102**, 257.
Leucit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 478.
Lichtentwickelung bei der Oxydation des Kaliums und Natriums (v. Baumhauer) **102**, 123.
Lielegg, A., über das Spectrum der Bessemerflamme, **100**, 383.
Limpricht, über die gechlorten Toluole, **100**, 431.
Lingula ovalis, Zusammensetzung ders. (Hilger) **102**, 419.
Linnemann, E., Darstellung des Diallyls, **100**, 380; Verwandlung des Propylenoxyds in Aceton, **100**, 380.
Lippmann, E., über die unterjodige Säure und ihre Verbindungen mit den Kohlenwasserstoffen, **100**, 479; s. a. Michaelson.
Löslichkeit einiger Erd- und Metallcarbonate in kohlensäurehaltigem Wasser (Wagner) **102**, 233.
Lösungen, neutrale, Reductionen ders. (Lorin) **100**, 128; übersättigte, über dies. (Lecoq de Boisbaudran) **100**, 307; — —, Trennung der linksdrehenden von den rechtsdrehenden Tartraten durch dies. (Gernez) **100**, 315.
Löwe, J., über die Umwandlung der Gallussäure in Gerbsäure, **102**, 111.
Longuinine, V., wasserentziehende Mittel :: aromatischen Aldehyden, **102**, 58.

Lorin, über die Reductionen von neutralen Lösungen, 100, 128.
Lossen, W., über das Atropin, 100, 426.
Ludwig, E., Zusammensetzung des Glaukodot, 100, 446.

M.

Maassanalytische Bestimmungen. Titrirung zusammengesetzter Aetherarten (Wanklyn) 101, 441; zur Titrirung der Essigsäure (Merz) 101, 301; Bestimmung löslicher Ferro- und Ferridcyanverbindungen und eine Titerstellung für Chamäleon (Gintl) 101, 361; acidimetrische Bestimmung des Kieselfluorrubidiums (Stolba) 102, 1; Titrirung des Kupfers (de Lafollye) 101, 447.
Macadam, St., über ein Surrogat in der Papierfabrikation, 101, 447.
Märker, C., schwefelhaltige Derivate des Toluols, 100, 444.
Magnesia, kohlensaure, Löslichkeit ders. in kohlensäurehaltigem Wasser (Wagner) 102, 237; schwefelsaure, Zersetzung ders. bei hoher Temperatur (Boussingault) 102, 91.
Magnesiaglas (Pelouze) 101, 454.
Magnesiasalze und Kalksalze, Reactionen ders. (Hunt) 101, 378.
Magnesit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 481.
Magnesium, über Verbindungen dess. mit Metallen und Metalloiden (Parkinson) 101, 375; :: Oxyden (v. Dems.) 101, 377.
Magneteisenerz, Darstellung dess. sowie Darstellung von titanhaltigem Magneteisenerz und krystallisirtem Titaneisenerz (Rose) 102, 390 u. 395; —, Eisenglanz und Titaneisenerz, :: Phosphorsalz vor dem Löthrohr (v. Dems.) 101, 223.
Malakolith, über dens. (Haushofer) 102, 35.
Malin, G., über ein Derivat der Rufigallussäure, 100, 343; über das Oxydationsproduct des Isodulcits, 102, 63; eine Lösung von Campher in Steinöl, :: Kalium, 102, 63.
Mallet, A., neue Bereitungsweise des Sauerstoffs, 101, 254.
Malonsäure, über dies. (Heintzel) 100, 185.
Maly, R. L., über einige Derivate des Thiosinnamins, 100, 321.
Mangan, Trennung dess. von Kobalt und Nickel (Terreil) 100, 52; kohlensaures, Löslichkeit dess. in kohlensäurehaltigem Wasser (Wagner) 102, 236.
Manganepidot oder Piemontit (Igelström) 101, 432.
Mangankiesel, schwarzer, Stratopeït, Traulit, Neotokit, Analysen ders. (Cleve u. Nordenskjöld) 100, 121.
Manganoxydul, binitrophenylsaures (Gruner) 102, 226.
Maranham (Copaivabalsamsorte) (Flückiger) 101, 244.
Margarit, Zusammensetzung dess. (Jackson) 101, 437; —, Andesin und Diaspor, Analysen ders. (v. Dems.) 101, 443.
Marignac, C., über einige Doppelfluoride des Antimons und Arsens, 100, 398; über Hermann's Untersuchungen das Niobium, Tantal

und Ilmenium betreffend, **101**, 459; Versuche über die Trennung der Niobsäure von der Titansäure, Analyse des Aeschynits, **102**, 448.
Martius, C. A., über das Binitronaphtol, **102**, 442.
Maskelyn, über Melaconit und Tenorit, **101**, 503.
Matteucci, M., über die Adhäsion der Gase an der Oberfläche fester Körper, **101**, 256.
Mauersalpeter, Soda als sogenannter (Ritthausen) **102**, 375.
Meerwasser, Analyse dess. an der Küste von Spalato (Vierthaler) **102**, 382.
Mène, Ch., Gewinnung von Eisenvitriol aus Hohofenschlacken, **100**, 315; Stickstoffbestimmungen in organischen Substanzen, wie Düngemittel u. s. w., **101**, 442.
Mejonit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 479.
Melaconit und Tenorit, über dies. (Maskelyn) **101**, 503.
Menschenfett, Elementarzusammensetzung dess. (Schulze u. Reinicke) **102**, 241.
Mercurammoniumoxyrhodanid (Philipp) **102**, 182.
Mergel, dolomitreicher (Ritthausen) **102**, 369.
Merz, G., einige Beiträge zur Experimentalchemie, **101**, 261; zur Titrirung der Essigsäure, **101**, 301.
Merz, V. s. Nadler.
Mesitin, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 481.
Mesitylen (Mesitylol), über dass. (Fittig) **102**, 245.
Mesitylendiamin (v. Dems.) **102**, 246.
Mesitylensäure (v. Dems.) **102**, 248.
Mesitylenschwefelsäure (v. Dems.) **102**, 247.
Metabenzylbisulfür und Benzylsulfür (Märker) **100**, 444.
Metabenzylsulfhydrat (Otto u. Ostrop) **102**, 254.
Metallsalzvegetationen, Erzeugung baum- und strauchartiger (Böttger) **101**, 295.
Metallurgische Methoden, über dies. von Whelpley u. Storer (Hunt) **102**, 362.
Meteoreisen von Lénarto, über das in dems. eingeschlossene Gas (Graham) **102**, 191; ein neues, der Colorado Meteorit (Smith) **101**, 499; neue Fundstätte dess. im nördlichen Mexiko (Shepard) **101**, 501.
Meteorit von Colorado, ein neues Meteoreisen (Smith) **101**, 499.
Meteoriten, Analysen zweier (Haughton) **101**, 498.
Methylaceton (Frankland u. Duppa) **101**, 52.
Methylsalicyl, Benzo-, Di- und Aethylsalicyl, die Hydrüre ders. (Perkin) **102**, 342.
Methylsalicylsäure, über dies. (Gräbe) **100**, 182; Aethyläther ders. (v. Dems.) **100**, 183.
Methylxylol und Aethylxylol, über dies. (Fittig u. Ernst) **100**, 174.
Michaëlis, W., über den Portland-Cement, **100**, 257.
Michaelson, C. u. Lippmann, über das Phenylglykokoll, **100**, 185.
Milch einer Katze, Analyse ders. (Commaille) **100**, 316.

Mineralanalysen. Aeschynit (Marignac) **102**, 448; Andesin, Margarit und Diaspor (Jackson) **101**, 443; Anthracit (Dumas) **101**, 311; Arksutit, dimetrischer Pachnolith (Hagemann) **101**, 382; Berzelianit, Crookesit und Eukairit (Nordenskjöld) **102**, 456; Ekmannit, Hydrotephroit und Pyroaurit (Igelström) **100**, 183; Fahlerz und Nakrit (Smith) **101**, 497; weisser Ueberzug der innern schwarzen Masse eines Feuersteins (Frisch) **102**, 128; Glaukodot (Ludwig) **100**, 446; — von Hakansbö (v. Kobell) **102**, 409; Hisingerit, Skotiolit, Traulit, Neotokit, Mangankiesel, Stratopeït, Wittingit, Gillingit (Cleve u. Nordenskjöld) **100**, 120; Ilmenorutil (Hermann) **100**, 100; Kryophyllit (Cooke) **101**, 469; Lamprophan und Amphithalit (Igelström) **100**, 126; blasige augitische Lava, Lava von Dunedin und grüner Orthoklas von Grönland (Haughton) **101**, 501; Malakolith und Glaukonit von Havre (Haushofer) **102**, 35; Manganepidot (Piemontit), Richterit (Manganhornblende), Cataspilit und Hyalophan (Igelström) **101**, 432; grünes Mineral aus dem Berner Oberland, Serpentin aus dem Malenkerthal und Kalkspath von Merligen (v. Fellenberg) **101**, 32; dolomitreicher Mergel (Rittshausen) **102**, 369; Nickel-Kobalterz von Dobschau (Zerjau) **100**, 255; Oerstedtit (Forchhammer) **100**, 105; Phosphorit von Diez in Nassau (Petersen) **100**, 316; Prehnit (Laspeyres) **102**, 357; Rewdanskit (Hermann) **102**, 405; Richmondit, Osmelith, Neolith (Kenngott) **101**, 6; verschiedene Selenüre der Minen von Cacheuta (Domeyko) **100**, 506; Smirgel von Chester in Massachusets, Biotit, Margarit und Corundophilit (Smith) **101**, 437; Staurolith, Fahlerz aus Wermland, Prehnit von Upsala (Paykalt) **100**, 62.

Minerale, verschiedene, alkalische Reaction ders. (Kenngott) **101**, 1.

Mineralien, neue. Lamprophan und Amphithalit (Igelström) **100**, 126; Hydrotephroit, Ekmannit und Pyroaurit (v. Dems.) **100**, 183; grünes Mineral aus dem Berner Oberland (v. Fellenberg) **101**, 32; der dimetrische Pachnolith, der Arksutit (Hagemann) **101**, 382; Kryophyllit (Cooke) **101**, 468; über phosphorsäurehaltige Ablagerungen (Petersen) **100**, 316; (Völcker) **101**, 503; Partzit (Arents) **102**, 378.

Mineralwässer, Analyse des Sauerbrunnens von Ebriach in Kärnthen (Allemann) **101**, 317; der Ursprungsquelle in Baden bei Wien (Kónya) **101**, 317 u. **102**, 464; der Mineralquelle von Sztojka in Siebenbürgen (Wolff) **101**, 318; des Sauerbrunnens bei Wiener Neustadt (Reiner) **102**, 58; des Mineralwassers zu Neumarkt in der Oberpfalz (Buchner) **102**, 209; der Schwefelquellen von Spalato (Vierthaler) **102**, 381; Emmaquelle zu Gleichenberg in Steiermark (Gottlieb) **102**, 472; s. a. Wasser.

Mirbanöl (Nitrobenzol), quantitative Bestimmung dess. im Bittermandelöle (Wagner) **101**, 56.

Mokume, eine japanische Legirung (Pumpelly) **101**, 440.

Molybdänsäure und deren Salze (Ulik) **101**, 61.

Monamine, aromatische, Verwandlung ders. in kohlenstoffreichere Säuren (Hofmann) **100**, 241.
Monaminplatinajodid (Cleve) **100**, 27.
Monier, Em., Verfahren zur Darstellung von krystallisirtem oxalsauren Kalk, **100**, 447
Monoacetylbutylmilchsaures Aethyloxyd (Gal) **101**, 287.
Monoacetylglykoläther (v. Dems.) **101**, 284.
Monobutyrylbutylmilchsaures Aethyloxyd (v. Dems.) **101**, 287.
Monochloressigsäure, Wirkung ders. auf Aethylen (Schützenberger u. Lippmann) **100**, 187.
Mononitroparaoxybenzoësaures Aethyl (Barth) **100**, 369.
Mühlhäuser, A., über Naphtocyaminsäure, **102**, 353.
Müller, A., chromometrische Studien über Ferridsulfat, **101**, 193; über einige chromatische Verhältnisse des Annattos, Ferridacetats und Kaliumbichromats, **101**, 204.
Mulder, E., Trisulfocarbonsäure-Acetonium, **101**, 401.
Muscovit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 477.
Musivgold oder Zinnbronze (Wagner) **102**, 308.

N.

Nadler, G. u. Merz, über das Chinolinblau, **100**, 129.
Nakrit und Fahlerz, Analysen ders. (Smith) **101**, 497.
Naphthalin, über neue Eigenschaften des reinen (Vohl) **102**, 29; Reaction auf dass. (v. Dems.) **102**, 31; Binitrophenylsäure und dass. (Gruner) **102**, 228.
Naphtocyaminsäure, über dies. (Mühlhäuser) **102**, 353.
Naphtylalkohol (Griess) **101**, 90.
Natrium und Kalium, über Lichtentwickelung bei der Oxydation ders. (v. Baumhauer) **102**, 123.
Natriumchromrhodanid (Rösler) **102**, 316.
Natrium-Tantalfluoride (Hermann) **100**, 396.
Natron, essigsaures, das geeignetste Salz zur Erzeugung grosser Wärme beim Krystallisiren seiner übersättigten Lösung (Böttger) **101**, 288.
Natron-Platinoxydul, unterschwefligsaures (Schottländer) **100**, 381.
Nebennieren, chemische Bestandtheile ders. (Holm) **100**, 150.
Neolith, Richmondit und Osmelith, über dies. (Kenngott) **101**, 6.
Neotolit, Traulit, Stratopeït und schwarzer Mangankiesel, Analysen ders. (Cleve u. Nordenskjöld) **100**, 121.
Nephelin, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 477.
Neurin und Cholin, die Identität ders. (Dybkowsky) **100**, 153; und Sinkalin (Claus u. Keesé) **102**, 24.
Nickel, Trennung dess. vom Kobalt und Trennung des Mangans von Kobalt und Nickel (Terreil) **100**, 52; Darstellung dess. aus dem Rewdanskit (Hermann) **102**, 405; und Kobalt, über die Aequivalente ders. (Sommaruga) **100**, 106.

Nickel-Kobalterz von Dobschau, Analyse ders. (Zerjau) **100**, 255.
Nickeloxydul, binitrophenylsaures (Grunèr) **102**, 226.
Nicklès, J., über das Bleichlorid, **100**, 494.
Niobium, Oxydationsstufen dess. (Delafontaine) **100**, 117; —, Ilmenium und Tantal, über Hermann's Untersuchungen über dies. (Marignac) **101**, 459; fortgesetzte Bemerkungen zu Marignac's Untersuchungen (Hermann) **102**, 399.
Niobiumbioxyd (Delafontaine) **100**, 118.
Nioboxydul (v. Dems.) **100**, 117.
Niobsäure, Trennung ders. von der Titansäure und Analyse des Aeschynits (Marignac) **102**, 448.
Nitratcyanin (Nadler u. Merz) **100**, 135.
Nitrile, über einige (Engler) **102**, 355.
Nitrobenzol, Bestimmung dess. im Bittermandelöl (Wagner) **101**, 56.
Nitrobenzylchlorid und Bichlortoluol (Beilstein u. Geitner) **100**, 436.
Nitromesitylendiamin (Fittig) **102**, 247.
Nitromesitylensäure (v. Dems.) **102**, 248.
Nitroparaoxybenzoësäure (Barth) **100**, 368.
Nitroxylol, Darstellung dess. (Beilstein u. Kreusler) **101**, 346.
Nöllner, C., über die Entstehung der Salpeter- und Boraxlager in Peru, **102**, 459.
Nordenskjöld, A. E., die Selenmineralien von Skrikerum, **102**, 456; s. a. Cleve.

O.

Oberteich und Pregel, Analyse des Wassers ders. (Werther) **100**, 499.
Ochsenfett, Elementarzusammensetzung dess. (Schulze u. Reinicke) **102**, 240.
Oelbildendes Gas mit Ozon, die Verbindbarkeit ders. (Schönbein) **102**, 162.
Oele, ätherische, über das Drehungsvermögen einiger (de Vry) **101**, 505.
Oenanthyliden und Capryliden (Rubien) **102**, 311.
Oenanthylsäure (Frankland u. Duppa) **101**, 53.
Oerstedtit, Zusammensetzung dess. (Forchhammer) **100**, 105.
Ohly u. Philipp s. Hübner.
Olivin, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 480.
Olszewsky, Analyse eines Portland-Cement von Powunden, **102**, 376; Soda als sogenannter Mauersalpeter, Analyse ders., **102**, 375.
Oppenheim, A., Untersuchungen über die Isomerie des Chloräthyls und des gechlorten Propylen, **102**, 338.
Ordinaire, O., über ein bromhaltiges Derivat der phosphorigen Säure, **100**, 505.
Orleansfarbstoff, zur Kenntniss dess. (Stein) **102**, 175.
Orseilleflechten, über die wichtigsten (Hesse) **100**, 164; über einige Varietäten ders. (Stenhouse) **101**, 399.
Orsellinsäure (Hesse) **100**, 167.

Orthoklas, Sanidin, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 480; grüner, und einige Laven, Analysen ders. (Haughton) **101**, 501.
Osmelith, Richmondit und Neolith, über dies. (Kenngott) **101**, 6.
Osmium, zur Kenntniss dess. (Wöhler) **100**, 407.
Ostrop, H. s. Otto.
Otto, R., über das Thallium, **102**, 185.
Otto, R. u. Ostrop, Einwirkung des Chlors auf Sulfobenzid, **102**, 27; über benzolschweflige und toluolschweflige Säure, **102**, 250.
Oudemans, A. C., jun., chemische Untersuchung einiger Ost-Indischen Fettarten, **100**, 409; Untersuchung eines vorzüglichen aus Surinam stammenden Palmfettes, **100**, 424.
Oxalsäure, über eine neue Methode der Synthese ders. und ihrer Homologen (Berthelot) **101**, 278.
Oxanthracen, Anthracen und Benzyl (Limpricht) **100**, 432.
Oxychinon (Malin) **100**, 345.
Oxyphensäure, Gallussäure und Pyrogallussäure, über die Bromderivate ders. (Hlasiwetz) **101**, 63.
Oxyvaleriansäure (Valerolactinsäure) und deren Salze (Clark und Fittig) **100**, 177.
Ozon, über die Anwesenheit dess. in der atmosphärischen Luft (Schönbein) **101**, 321; Gehalt des blauen Guajakharzes an dems. (v. Dems.) **102**, 155; über den Nachweis und die Anwesenheit dess. in der Atmosphäre (Huizinga) **102**, 193; mit Cyanin, über die Verbindbarkeit ders. (Schönbein) **102**, 161; mit ölbildendem Gase, die Verbindbarkeit ders. (v. Dems.) **102**, 162.

P.

Pachnolith und Arksutit, Analysen ders. (Hagemann) **101**, 382.
Palladium, Trennung des Kupfers von dems. (Wöhler) **100**, 440.
Palmfett, Untersuchung eines vorzüglichen (Oudemans) **100**, 424.
Palmitinsäure und Cholesterin im Fette des Roggensaamens (Rittshausen) **102**, 324.
Papierfabrikation, Surrogat in ders. (Macadam) **101**, 447.
Para-Amidotoluylsäure (Beilstein u. Kreusler) **101**, 355.
Para-Chlortoluylsäure (v. Dens.) **101**, 359
Para-Diazoamidotoluylsäure, -Chlortoluylsäure und -Oxytoluylsäure (v. Dens.) **101**, 359.
Para-Nitrooxytoluylsäure (v. Dens.) **101**, 360.
Para-Nitrotoluylsäure, über dies. und deren Derivate (v. Dens.) **101**, 343.
Paranitrotoluylsäure-Amid und Nitril (v. Dens.) **101**, 353.
Paraoxybenzoësäure und deren Salze (Barth) **100**, 366; :: Phosphorsuperchlorid (v. Dems.) **100**, 373.
Paraoxybenzoësaures Aethyl (v. Dems.) **100**, 368; Nitroderivate dess. (v. Dems.) **100**, 369.
Paraoxytoluylsäure (Beilstein u. Kreusler) **101**, 360.

Parkinson, J., über die Verbindungen des Magnesiums, **101**, 375.
Partzit, ein neues Mineral (Arents) **102**, 378.
Paykalt, C. W., Mineralanalysen von Staurolith, Fahlerz aus Wermland und Prehnit von Upsala, **100**, 62.
Pelouze, J., über das Glas, **101**, 449.
Pennin, Hydrargillit, Pyrophyllit, Chlorit und Klinochlor, Mittheilungen über dies. (Kenngott) **101**, 17.
Pentahirolin (Williams) **102**, 337.
Perkin, W. H., über die Basicität der Weinsäure, **101**, 390; die Hydrüre des Benzo-, Di-, Methyl- und Aethylsalicyls, **102**, 342.
Petersen, Th., Phosphorit von Diez in Nassau, **100**, 316; ein Beitrag zum Sodaprocess, **100**, 402.
Petroleumrückstände, Analyse eines Leuchtgases daraus (Reim) **102**, 59.
Pfaundler, L., über die Wärmecapacität der Schwefelsäurehydrate, **101**, 507.
Pfeffermünzöl, über das Drehungsvermögen dess. (de Vry) **101**, 505.
Pharaoschlange, über eine schwarze (Hübner) **102**, 187.
Phenakonsäure (Carius) **102**, 244; -Aether (v. Dems.) **102**, 245.
Phenol aus Anisol (Graebe) **100**, 178.
Phenoldiazobenzol und Phenolbidiazobenzol (Griess) **101**, 80.
Phenole, die Umwandlung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in dies. (Würtz) **102**, 430.
Phenose und Benzensäure (Carius) **100**, 179.
Phenyldiazobrombenzolimid (Griess) **101**, 84.
Phenylglykokoll, über dass. (Michaelson u. Lippmann) **100**, 185.
Phenylmethidamin (Wolff) **101**, 171.
Phenylsulfhydrat (Otto u. Ostrop) **102**, 254.
Phenyltolylamin, ein Isomeres dess. (Fleischer) **100**, 439.
Philipp, J., über die Rhodanverbindungen des Quecksilbers, **101**, 180.
Philipps, A., zur Unterscheidung künstlich gefärbter Rothweine von ächten, **101**, 320.
Phipson, eine einfache Methode um Jod und Brom in derselben Flüssigkeit zu erkennen, **102**, 184.
Phosphor, Krystallisation dess. durch Sublimation (Blondlot) **100**, 319.
Phosphorchlorür und Jodäthyl :: Zink (Chapman u. Smith) **102**, 320.
Phosphorige Säure und deren Salze (Rammelsberg) **100**, 10 u. **101**, 184; über ein bromhaltiges Derivat ders. (Ordinaire) **100**, 505; Einwirkung von Brom und Jod auf dies. (Gustavson) **101**, 123.
Phosphorit von Diez (Petersen) **100**, 316.
Phosphormagnesium (Perkinson) **101**, 376.
Phosphormolybdänsäure zur Prüfung auf Alkalimetalle (Debray) **100**, 64.
Phosphorsäurehaltige Mineralien, über die Ablagerungen ders. (Völcker) **101**, 503.

Phosphorsäurelösungen, wässerige, über das spec. Gew. ders. (Watts) **101**, 58.

Physiologische Chemie. Die Identität des Cholins und des Neurins (Dybkowsky) **100**, 153; über das Hämatoidin (Holm) **100**, 142; Analyse der Milch einer Katze (Commaille) **100**, 316; Bedeutung des Kochsalzes für den menschlichen Organismus (Verson u. Klein) **101**, 62; über die chemischen Bestandtheile der Nebennieren (Holm) **100**, 150; über den Stoffumsatz im thierischen Organismus (Seegen) **101**, 126.

Physostigmin, über dass. (Hesse) **101**, 505.

Piemontit s. Manganepidot.

Pieper, O., ein Chlorproduct des Toluols, **102**, 188.

Pikrammoniumjodid (Gauhe) **101**, 306.

Pikrammoniumjoddioxyd, schwefelsaures (v. Dems.) **101**, 308.

Pikrammonoxyd, saures schwefelsaures (v. Dems.) **101**, 310.

Pikrinsäure, Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf dies. (Heintzel) **100**, 196; Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf dies. (v. Dems.) **100**, 209; eine galvanische Kette mit ders. (Duchemin) **102**, 55.

Pykroerythrin (Hesse) **100**, 167.

Platinbasen, über dies. (Hadow) **100**, 30.

Platinchlorid und Goldchlorid, über einige Verbindungen ders. (Weber) **101**, 42.

Platinfabrikation, Magnesium etc. (Wagner) **102**, 125.

Platinoxydhydrat :: schwefliger Säure (Birnbaum) **100**, 123.

Platinverbindungen, über brom- und jodhaltige ammoniakalische (Cleve) **100**, 22.

Portland-Cement von Powunden, Analyse dess. (Olszewsky) **102**, 376; s. a. Cement.

Pregel und Oberteich bei Königsberg, Analyse ders. (Werther) **100**, 499.

Prehnit von Upsala, Analyse dess. (Paykalt) **100**, 63; chemische Zusammensetzung dess. (Laspeyres) **102**, 357.

Propylen, gechlortes, und Chloräthyl, Untersuchung über die Isomerie ders. (Oppenheim) **102**, 338.

Propylenoxyd, Verwandlung dess. in Aceton (Linnemann) **100**, 380.

Proteïnstoffe, Reaction auf dies. (Ritthausen) **102**, 376.

Protocatechusäure, über dies. (Barth) **101**, 120.

Pseudomorphin, über dass. (Hesse) **101**, 494.

Pumpelly, R., über einige japanische Legirungen, **101**, 439.

Puzzolane, Trass, Santorinerde, Analyse ders. (Michaelis) **100**, 258.

Pyroaurit, Ekmannit und Hydrotephroit, neue Mineralien und Analyse ders. (Igelström) **100**, 183.

Pyrogallussäure, Gallussäure und Oxyphensäure, über die Bromderivate ders. (Hlasiwetz) **101**, 63.

Pyrop, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 478.

Pyrophosphorsäure, über dies. (Gladstone) **102**, 367.

Pyrophyllit, Hydrargillit, Pennin, Chlorit und Klinochlor, Mittheilungen über dies. (Kenngott) **101**, 17.
Pyrus Malus und *Aesculus Hippocastanum*, über die Stammrinde ders. (Rochleder) **102**, 103.

Q.

Quecksilberoxyd, binitrophenylsaures (Gruner) **102**, 225.
Quecksilberrhodanverbindungen (Philipp) **101**, 180.
Quercitrin, über dass. (Rochleder) **100**, 53.
Quetschhahn, ein neuer (Gintl) **100**, 440.

R.

Rammelsberg, C., phosphorige Säure u. deren Salze, **100**, 10 u. **101**, 184.
Rangoon-Erdöl, Untersuchung dess. (Warren u. Storer) **102**, 441.
Reductionen von neutralen Lösungen, über dies. (Lorin) **100**, 128.
Reim, Fr., Analyse von Leuchtgas aus Petroleumrückständen, **102**, 59.
Reindel, Fr., über einige basische Kupfersalze, **100**, 1; über einige Doppelcyanüre, **100**, 6; über das Berlinerblau, **102**, 38; über einige Ferrocyanür- und Ferrocyanidverbindungen, **102**, 43; über basische Kupfersulfate, **102**, 204; über Blausäureentwickelung aus Kaliumferrocyanür und Schwefelsäure, **102**, 207; das lösliche Berlinerblau, **102**, 256.
Reiner, Analyse des Sauerbrunnen bei Wiener Neustadt, **102**, 58.
Reinicke, A. s. Schulze.
Rembold, Untersuchung der Bestandtheile der Tormentillwurzel, **102**, 62.
Rewdanskit, ein neues Nickelerz, Darstellung des Nickels daraus (Hermann) **102**, 405.
Regnauld, J., über das Thalliumamalgam, **101**, 255.
Rhodanverbindungen des Chroms (Rösler) **102**, 316; des Quecksilbers (Philipp) **101**, 180.
Rhōadin, über dass. (Hesse) **100**, 429.
Rhōagenin (v. Dems.) **100**, 430.
Riban, J., über das Coriamyrtin, **100**, 303.
Richterit (Manganhornblende) (Igelström) **101**, 433.
Richmondit, Osmelith und Neolith, Mittheilungen über dies. (Kenngott) **101**, 6.
Rinman, L., über den Stickstoffgehalt im Stahl und Roheisen, sowie über die Beschaffenheit der Kohle im gehärteten und ungehärteten Stahl, **100**, 33.
Ritthausen, über einige Bestandtheile des Roggensaamens, **102**, 321; dolomitreicher Mergel, **102**, 369; lithionhaltiger Mergel, **102**, 371; Blasenstein (eines Ochsen) von Kieselerde, **102**, 374; Soda als sogenannter Mauersalpeter, **102**, 375; Reaction auf Proteïnstoffe, **102**, 376.

Roccella fuciformis und *tinctoria*, über die wichtigsten Orseilleflechten (Hesse) **100**, 164.
Rösler, J., über einige Chromrhodanidverbindungen, **102**, 316.
Roggensaame, einige Bestandtheile dess. (Ritthausen) **102**, 321.
Roheisen und Stahl, Stickstoffgehalt in dems. sowie über die Beschaffenheit der Kohle im gehärteten und ungehärteten Stahl (Rinman) **100**, 33.
Rochleder, Fr., über das Quercitrin, **100**, 53; die Bestandtheile der Stammrinde des Apfelbaums, **100**, 247; zur Elementaranalyse organischer Substanzen, **100**, 251; Wirkung nascirenden Wasserstoffs auf Chinin, Cinchonin und Caffeïn, **100**, 256; über den Gerbstoff der Rosskastanie, **100**, 346; über *Aesculus Hippocastanum*, **101**, 415; über Aescigenin und einige damit verwandte Stoffe, Caïncin und Chinovin, **102**, 16; über das Saponin, **102**, 98; über die Stammrinde von *Pyrus Malus* und *Aesculus Hippocastanum*, **102**, 103.
Roman-Cemente, Zusammensetzung einiger (Michaelis) **100**, 260.
Rosanilin, Bezieh. dess. zur Rosolsäure (Caro u. Wanklyn) **100**, 49.
Roscoe, Isomorphismus von Thallium- mit Kalium- und Ammoniumverbindungen, **101**, 56.
Rose, G., über Darstellung krystallisirter Körper mittelst des Löthrohrs und über Darstellung der Titansäure und ihrer allotropischen Zustände, **101**, 217; über Darstellung krystallisirter Körper mittelst des Löthrohrs, **102**, 385.
Rosolsäure, Beziehungen ders. zum Rosanilin (Caro u. Wanklyn) **100**, 49; über die Bildung ders. (Caro) **101**, 490.
Rosskastanie, verschiedene Bestandtheile ders. (Rochleder) **100**, 346; **101**, 415; **102**, 103.
Rothweine, Unterscheidung künstlich gefärbter von ächten (Philipps) **101**, 320.
Rubidium, über das Kieselfluorrubidium (Stolba) **102**, 1.
Rufigallussäure, über ein Derivat ders. (Malin) **100**, 343.
Runge, Vorkommen und Gewinnung des Bernsteins im Samlande, **102**, 120.
Rutil, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 483; Darstellung dess. durch Schmelzung der Titansäure und des Titaneisenerzes mit Phosphorsalz (Rose) **102**, 397; und amorphe Titansäure, Darstellung ders. (v. Dems.) **102**, 385.
Rynchonella, Untersuchung der Schaale von (Hilger) **102**, 420.

S.

Sättigungscapacität der Ueberjodsäure (Lautsch) **100**, 65; (Fernlunds) **100**, 99.
Säuren, organische, Synthese ders. mittelst chloriger Säure (Carius) **102**, 242.
Safran, Farbstoff dess. (Weiss) **101**, 65.

Salkowski, E., über das hippursaure Eisenoxyd und die Bestimmung der Hippursäure, **102**, 327.
Salpeterlager und Boraxlager, Entstehung ders. in Peru (Nöllner) **102**, 459.
Salpetersäure, über Pugh's Bestimmung ders. (Chapman u. Schenck) **102**, 380; und ihre Salze, die Einwirkung reducirender Körper auf dies. (Terreil) **100**, 476; und salpetrige Säure, Einwirkung der schwefligen Säure auf dies., Bildung von Stickoxydul (Weber) **100**, 37.
Salpetrige Säure, Bestimmung ders. durch übermangansaures Kali (Kubel) **102**, 229.
Salze, schwefelsaure, Zersetzung ders. bei hoher Temperatur (Boussingault) **102**, 90.
Samadera indica, Oel von (Oudemans) **100**, 413.
Sanidin, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 480.
Santorinerde, Trass, Puzzolane, Analysen ders. (Michaelis) **100**, 258.
Saphir aus der Smirgelgrube von Chester (Smith) **101**, 448.
Sapogenin (Rochleder) **102**, 99.
Saponin, über dass. (v. Dems.) **102**, 98.
Sauerbrunnen von Ebriach in Kärnthen, Analyse dess. (Allemann) **101**, 317; bei Wiener Neustadt, Analyse dess. (Reiner) **102**, 58.
Sauerstoff, neue Bereitungsweise dess. (Mallet) **101**, 254; Uebertragbarkeit des vom Terpentinöl und anderen organischen Materien aus der Luft aufgenommenen auf das Wasser (Schönbein) **102**, 145; beweglich-thätiger, die Anwesenheit dess. in organischen Materien (v. Dems.) **102**, 155.
Scheelit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 483.
Schenck s. Chapman.
Schiessbaumwolle, Einwirkung der Alkalimetalle auf dies. (Scott) **101**, 447; über dies. (Abel) **101**, 488.
Schlebusch, Chlorvaleriansäure, Valerolactinsäure und Butalanin, **102**, 313.
Schönbein, C. F., über die Anwesenheit des Ozons in der Luft, **101**, 321; über die durch die flüssigen Kohlenwasserstoffe und andere kohlenstoffreiche Materien bewirkte Beschleunigung der Oxydation des wasserfreien Weingeistes und der damit verknüpften Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, **100**, 469; die Uebertragbarkeit des vom Terpentinöl und anderen organischen Materien aus der Luft aufgenommenen Sauerstoffs auf das Wasser, **102**, 145; die Anwesenheit des beweglich-thätigen Sauerstoffs in organischen Materien, **102**, 155.
Schottländer, unterschwefligsaures Natron-Platinoxydul, **100**, 381.
Schrötter, über Lamy's Thalliumglas, **101**, 319.
Schützenberger u. Lippmann, Wirkung der Monochloressigsäure auf Aethylen, **100**, 187.
Schulze, E. u. Reinicke, Elementarzusammensetzung einiger thierischer Fette, **102**, 239.

Schunck, E., Bestandtheile des menschlichen Harns, **100**, 125.
Schwefelchlorür, über einige Eigenschaften dess. (Chevrier) **100**, 481; Einwirkung dess. auf Metalle und einige Schwefelverbindungen (Baudrimont) **101**, 46.
Schwefelindium (Winkler) **102**, 293.
Schwefelkohlenstoff zur Vertilgung schädlicher Thiere (Cloëz) **100**, 314; über ein Hydrat dess. (Duclaux) **102**, 183.
Schwefelmagnesium (Parkinson) **101**, 377.
Schwefelmetalle, Krystallisation einiger (Sidot) **100**, 310.
Schwefelquellen, Analyse ders. in Spalato (Vierthaler) **102**, 381.
Schwefelsäure, Wärmecapacität der Hydrate ders. (Pfaundler) **101**, 507; Zersetzung der Salze ders. bei hoher Temperatur (Boussingault) **102**, 90.
Schwefelsäureoxychlorid, :: organischen Substanzen (Baumstark) **100**, 382.
Schwefeltantal (Hermann) **100**, 392.
Schweflige Säure, Einwirkung ders. auf salpetrige und Salpetersäure, Bildung von Stickstoffoxydul dabei (Weber) **100**, 37; :: Platinoxydhydrat (Birnbaum) **100**, 123.
Schweinefett, Elementarzusammensetzung dess. (Schulze u. Reinicke) **102**, 240.
Scott, Wentw. L., Einwirkung der Alkalimetalle auf die Schiessbaumwolle, **101**, 447.
Secchi, die Durchsichtigkeit des rothglühenden Eisens, **102**, 55.
Seegen, über den Stoffumsatz im thierischen Organismus, **101**, 126.
Seidengarn und Seidenzeuge, Prüfung ders. auf Beimischung von Wolle (Wagner) **101**, 126.
Selenmineralien von Skrikerum (Nordenskjöld) **102**, 456.
Selensäure der Minen von Cacheuta (Domeyko) **100**, 506.
Serpentin, grünes Mineral aus dem Berner Oberland und Kalkspath aus Merligen, Analysen ders. (Fellenberg) **101**, 32.
Shakdo, eine japanische Legirung (Pumpelly) **101**, 439.
Shepard, C. U., neue Fundstätte von Meteoreisen im nördlichen Mexiko, **101**, 501.
Sidot, T., Krystallisation einiger Schwefelmetalle, **100**, 310.
Siersch, A., Verhalten von Zink und Zinkoxyd gegen Kochsalz, **100**, 507; über die Darstellung der Fettalkohole, **102**, 311.
Silberchromrhodanid (Rösler) **102**, 317.
Silberoxyd und Silberoxydul, über die Hydrate ders. (Weltzien) **100**, 504; binitrophenylsaures (Gruner) **102**, 225; gallussaures, über dass. (Barfoed) **102**, 314.
Silberoxydulhydrat und Silberoxydhydrat (Weltzien) **100**, 504.
Silicate s. a. Kolloid-Silicate.
Silicium, über einige Verbindungen dess. und über die Analogien dess. mit dem Kohlenstoff (Friedel u. Ladenburg) **101**, 273.
Silicononyl-Alkohol, über Friedel und Craft's (Gentele) **100**, 449.

Simpson, M., Dijodaceton, **102**, 380.
Sinchu (Pumpelly) **101**, 440.
Sinkalin und Neurin, über dies. (Claus u. Keesé) **102**, 24.
Skotiolit und Hisingerit etc., Analysen ders. (Cleve u. Nordenskjöld) **100**, 120.
Smirgel, über dens. von Chester in Massachusets (Smith) **101**, 435.
Smith, J. L., Smirgel von Chester in Massachusets, **101**, 435; Fahlerz und Nakrit, **101**, 497; der Colorado-Meteorit, ein neues Meteoreisen, **101**, 499; s. a. Chapman.
Smithsonit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 481.
Soda, calcinirte, zur Prüfung ders. (Frisch) **100**, 254; als sogenannter Mauersalpeter (Ritthausen) **102**, 375.
Sodaprocess, ein Beitrag zu dems. (Petersen) **100**, 402.
Sommaruga, E. v., Aequivalente von Kobalt und Nickel, **100**, 106.
Spectrum der Bessemerflamme (Lielegg) **100**, 303.
Sphalerit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 482.
Spodium, zur Bestimmung der Stickstoffkohle in dems. (Stolba) **101**, 146.
Sztojka'er Mineralquelle, Analyse ders. (Wolff) **101**, 318.
Städeler, G., Notiz über den Farbstoff des Eigelbs, **100**, 148.
Stahl und Roheisen, über den Stickstoffgehalt ders. sowie über die Beschaffenheit der Kohle im gehärteten und ungehärteten Stahl (Rinman) **100**, 33; über Wolfram-Bessemerstahl (Le Guen) **101**, 314.
Staurolith, Analyse dess. (Paykalt) **100**, 62.
Stein, W., zur Elementaranalyse hygroskopischer Substanzen, **100**, 55; zur Erkennung freier Säure in der schwefelsauren Thonerde, **100**, 64; Beitrag zur Kenntniss des Orleansfarbstoffs **102**, 175.
Steinkohlentheer, über die festen Kohlenwasserstoffe dess. (Fritzsche) **101**, 333.
Stenhouse, J., Darstellung des Berberins aus *Coscinium fenestrat.*, **101**, 381; über einige Varietäten von Orseilleflechten, **101**, 399; Binitrochlorphenylsäure, **102**, 319.
Stickstoff, Umsatz dess. im thierischen Organismus (Seegen) **101**, 126; Bestimmung dess. in organischen Substanzen, wie Düngemittel etc. (Mène) **101**, 442; Bestimmung der stickstoffhaltigen Materien im Wasser (Wanklyn, Chapman u. Smith) **102**, 333.
Stickstoffkohle, zur Bestimmung ders. im Spodium (Stolba) **101**, 146.
Stickstoffoxydul, Bildung dess. bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf salpetrige Säure und Salpetersäure (Weber) **100**, 37.
Stilbit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 474.
Stoffumsatz im thierischen Organismus, über dens. (Seegen) **101**, 126.
Stolba, F., Analyse alterthümlicher Bronceobjecte aus der Sammlung des böhmischen Museums, **101**, 139; zur Bestimmung der Stickstoffkohle im Spodium, **101**, 146; quantitative Bestimmung des Bleis durch Fällung der Bleisalze durch Zink, **101**, 150; Bestimmung des Wassergehalts krystallisirter Kieselfluorverbindungen, **101**, 157; über

das Kieselfluorrubidium, **102**, 1; über das krystallisirte Kieselfluorkupfer, **102**, 7.
Storer, F. H. s. Warren u. a. Whelpley.
Stratopeït, Traulit, Neotokit und schwarzer Mangankiesel, Analysen ders. (Cleve u. Nordenskjöld) **100**, 121.
Streit, G., Darstellung von kohlensaurem Thalliumoxydul, **100**, 191.
Strontian, schwefelsaurer, Zersetzung dess. bei hoher Temperatur (Boussingault) **102**, 92.
Styrolen, über die isomeren Zustände dess. (Berthelot) **100**, 311.
Sulfatcyanin und einige andere Cyaninsalze (Nadler u. Merz) **100**, 139.
Sulfate und Phosphate, alkalische Reaction verschiedener Mineralien (Kenngott) **101**, 5.
Sulfobenzid, Einwirkung des Chlors auf dass. (Otto u. Ostrop) **102**, 27.
Sulfobenzol und Disulfobenzol, über dies. (Fleischer) **100**, 436.
Sulfophenylenäthylen (Otto u. Ostrop) **102**, 253.
Sulfotoluolamid (v. Dens.) **102**, 252.
Sulfotoluolbromür (v. Dens.) **102**, 252.
Sulfotoluolchlorür (v. Dens.) **102**, 253.
Sulfotoluylenäthylen (v. Dens.) **102**, 254.

T.

Tantal, Atomgewicht dess. sowie über die Zusammensetzung der Verbindungen des Metalls (Hermann) **100**, 385.
Tantalchlorid, Tantaloxyd etc. (v. Dens.) **100**, 392.
Tantalfluoride (v. Dens.) **100**, 394.
Tantaloxyd, Schwefeltantal, Tantalchlorid, Tantalsäure und Kali (v. Dens.) **100**, 392.
Tantalsäure (v. Dens.) **100**, 391; und Kali (v. Dens.) **100**, 392; und Natron (v. Dens.) **100**, 393.
Tartrate, rechts- und linksdrehende, Trennung ders. durch übersättigte Lösungen (Gernez) **100**, 315.
Terephtalsäure (Erlenmeyer u. Bulinginsky) **100**, 439.
Terminalia Catappau, Fett von (Oudemans) **100**, 418.
Terpenthinölhydrat, Terpin, natürliches Vorkommen dess. (Johnson u. Blake) **101**, 504.
Terpin, (Terpenthinölhydrat), natürliches Vorkommen dess. (v. Dens.) **101**, 504.
Terreil, A., Trennung des Kobalts vom Nickel und des Mangans von Kobalt und Nickel, **100**, 52; die Einwirkung reducirender Körper auf die Salpetersäure und ihre Salze, **100**, 476.
Tetrabromlecanorsäure (Hesse) **100**, 1.5.
Tetrachlortoluol (Limpricht) **100**, 435.
Tetrahirolin (Williams) **102**, 336.
Tetrazodiphenyl-Verbindungen (Griess) **101**, 91.
Thallium, über dass. (Otto) **102**, 185; quantitative Bestimmung dess.

(Carstanjen) **102**, 88; Verbindungen dess. mit Schwefel (v. Dems.) **102**, 76; Verbindungen dess. mit Selen (v. Dems.) **102**, 79; — — mit Phosphor (v. Dems.) **102**, 80; — — mit Arsen, Antimon und Zink (v. Dems.) **102**, 82; — — mit Cadmium, Wismuth, Blei und Zinn (v. Dems.) **102**, 83; — — mit Kupfer, Quecksilber, Aluminium und Magnesium (v. Dems.) **102**, 84; — — mit Natrium und Kalium (v. Dems.) **102**, 85.

Thalliumamalgam, über dass. (Regnauld) **101**, 255.

Thalliumglas, Lamy's (Schrötter) **101**, 319.

Thalliumoxydlösungen, Verhalten ders. (Carstanjen) **102**, 87.

Thalliumoxydul, kohlensaures, Darstellung dess. (Streit) **100**, 191; schwefelsaures, Flüchtigkeit dess. (Boussingault) **102**, 94.

Thalliumoxydulsalze, Verhalten ders. (Carstanjen) **102**, 86; über dies. (v. Dems.) **102**, 129.

Thalliumsäure, über dies. (v. Dems.) **101**, 55.

Thalliumtrioxyd, über das Auftreten dess. bei der Elektrolyse thalliumhaltiger Verbindungen, sowie über eine auffallende Eigenschaft dieses Oxyds (Böttger) **101**, 294.

Thallium-, Kalium- und Ammoniumverbindungen, Isomorphismus ders. (Roscoe) **101**, 56.

Thee, über die Bestandtheile dess. (Hlasiwetz) **101**, 109.

Thevetia nereifolia (Cerbera Thevetia), Oel dess. (Oudemans) **100**, 409.

Thewetin (v. Dems.) **100**, 409.

Thiosinnamin, über einige Derivate dess. (Maly) **100**, 321; :: Brom (v. Dems.) **100**, 321.

Thiosinnaminbromochlorür (v. Dems.) **100**, 325; -Goldbromid (v. Dems.) **100**, 327; -Platinchlorid (v. Dems.) **100**, 327.

Thiosinnamindibromür-Platinchlorid (v. Dems.) **100**, 325.

Thon, feuerfester, aus der Umgebung von Basel (Goppelsröder) **101**, 444.

Thone, verschiedene, Analysen ders. (Michaelis) **100**, 263.

Thonerde, schwefelsaure, zur Erkennung freier Säure in ders. (Stein) **100**, 64.

Thonerdeglas (Pelouze) **101**, 452.

Thorpe, über den Kohlensäuregehalt der Luft, **101**, 438.

Titaneisenerz, Eisenglanz und Magneteisenerz, :: Phosphorsalz vor dem Löthrohr (Rose) **101**, 223; :: Borax, Darstellung von krystallisirtem und titanhaltigem Magneteisenerz (v. Dems.) **102**, 395.

Titanit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 480.

Titansäure, Darstellung ders. in ihren verschiedenen allotropischen Zuständen und die Darstellung krystallisirter Körper mittelst des Löthrohrs (Rose) **101**, 217; :: Phosphorsalz vor dem Löthrohr (v. Dems.) **101**, 218; Trennung der Niobsäure von ders. und Analyse des Aeschynits (Marignac) **102**, 448; Verhalten ders. gegen Borax, Darstellung von Rutil und amorpher Titansäure (Rose) **102**, 385.

Tolaescin (Rochleder) **101**, 417.

Toluidin und Benzylamin, über dies. (Gentele) **100**, 452.
Toluol, schwefelhaltige Derivate dess. (Märker) **100**, 144; :: Brom (Beilstein) **101**, 167; ein Chlorproduct dess. (Pieper) **102**, 188.
Toluole, über die gechlorten (Limpricht) **100**, 431; (Beilstein u. Geitner) **100**, 435.
Toluolschweflige und benzolschweflige Säure und deren Derivate (Ostrop u. Otto) **102**, 250.
Tormentillwurzel, Bestandtheile ders. (Rembold) **102**, 62.
Trass, Puzzolane, Santorinerde, Analysen ders. (Michaelis) **100**, 258.
Traulit, Neotokit, Stratopeït und schwarzer Mangankiesel, Analysen ders. (Cleve u. Nordenskjöld) **100**, 121.
Triamidophenol und Amidodiimidophenol, über dies. (Heintzel) **100**, 193; jodwasserstoffsaures (v. Dems.) **100**, 209; salzsaures (v. Dems.) **100**, 200 u. 213; neutrales schwefelsaures (v. Dems.) **100**, 205 u. 214; ferrocyanwasserstoffsaures (v. Dems.) **100**, 207; kritische Bemerkungen zu Heintzel's Abhandlung über dass. (Kolbe) **100**, 375.
Triamidophenol-Zinnchlorür, salzsaures (Heintzel) **100**, 196; zweifach salzsaures (v. Dems.) **100**, 208.
Triamidophenolsalze, Einwirkung von Metallchloriden auf dies. (v. Dems.) **100**, 216.
Triazophenylditolyl (Wolff) **101**, 170.
Triazophenylnaphtidditolylnaphtid (v. Dems.) **101**, 178.
Tribrom-Amidobenzoësäure (Beilstein u. Geitner) **100**, 173.
Tribromamylbenzol (Bigot u. Fittig) **102**, 378.
Tribromdiazobenzoësäure, salpetersaure (Beilstein u. Geitner) **100**, 173.
Trichlordracylsäure (Janasch) **102**, 192.
Trichlorhydrin und Ammoniak (Engler) **102**, 190.
Trichlorphenomalsäure (Carius) **102**, 242.
Trichlortoluol und Benzoësäuretrichlorid (Limpricht) **100**, 434.
Trimesinsäure (Fittig) **102**, 249.
Trinitromesitylen (v. Dems.) **102**, 246.
Trinitrooxybenzoësäure (Beilstein u. Geitner) **100**, 173.
Trisulfocarbonsäure-Acetonium (Mulder) **101**, 401.
Trisulfodiphenylensäure (Griess) **101**, 93.
Trixylylamin (Janasch) **102**, 189.
Tropasäure (Lossen) **100**, 427.
Turmalin, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 477.
Tschermak, G., über Glaukodot, Danait und Arsenkies, **100**, 445.

U.

Ueberjodsäure, Sättigungscapacität ders. (Lautsch) **100**, 65; (Fernlunds) **100**, 99.
Ullgren, C., zur Bestimmung des Kupfers, **102**, 477.

Ulik, F., über molybdänsaure Salze, **101**, 61; über einige Verbindungen der Wolframsäure, **102**, 64.
Unterjodige Säure, über dies. und ihre Verbindungen mit den Kohlenwasserstoffen (Lippmann) **100**, 479.
Unterschwefligsaures Natron-Platinoxydul (Schottländer) **100**, 381.
Urin s. Harn.
Ursprungsquelle in Baden bei Wien, chemische Untersuchung ders. (Kónya) **101**, 317 u. **102**, 464.

V.

Valeramidsäure s. Amidvaleriansäure.
Valerolactinsäure, Chlorvaleriansäure und Butalanin (Schlebusch) **102**, 313.
Validin (Williams) **102**, 337.
Vergoldung, neue Methode der Feuervergoldung nach Dufresne (Wagner) **102**, 123.
Verson u. Klein, über die Bedeutung des Kochsalzes für den menschlichen Organismus, **101**, 62.
Vesuvian, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 479.
Vierthaler, A., Analyse der Schwefelquellen in Spalato, **102**, 381; Analyse des Meerwassers an der Küste von Spalato, **102**, 382.
Vivianit, Bildung dess. im Grunde einer Düngergrube (Ritthausen) **102**, 373.
Völcker, A., über phosphorsäurehaltige Ablagerungen, **101**, 503.
Vohl, H., über neue Eigenschaften des reinen Naphthalins, **102**, 29; Reaction auf Naphthalin, **102**, 31; über Kupferhypersulfidammonium, **102**, 32.
Volta'sche Elemente, über sehr empfehlenswerthe Combinationen ders (Böttger) **101**, 291; s. a. Batterie.
Vry, de, über das Drehungsvermögen einiger ätherischer Oele, **101**, 505.

W.

Wärmecapacität der Schwefelsäurehydrate (Pfaundler) **101**, 507.
Wagner, R., über quantitative Bestimmung des Mirbanöls im Bittermandelöl, **101**, 56; Prüfung des Seidengarn und der Seidenzeuge auf Beimischung von Wolle, **101**, 126; neue Methode der Feuervergoldung **102**, 123; über die Löslichkeit einiger Erd- und Metallcarbonate in kohlensäurehaltigem Wasser, **102**, 233; die Bronzefarben in Bezug auf die internationale Ausstellung in Paris im Jahre 1867, **102**, 298.
Wanklyn, A., Titrirung zusammengesetzter Aetherarten, **101**, 441; s. Caro.
Wanklyn, Chapman u. Smith, Bestimmung der stickstoffhaltigen organischen Materien im Wasser, **102**, 333.
Warren, C. M. u. Storer, flüssige Kohlenwasserstoffe als Destilla-

tionsproducte einer Kalkseife, **102**, 436; Untersuchung des Rangoon-Erdöls, **102**, 441.

Wasser, Bestimmung der stickstoffhaltigen organischen Materien in dems. (Wanklyn, Chapman u. Smith) **102**, 333; des Pregels und des Oberteichs, Analyse ders. (Werther) **100**, 499; s. a. Meerwasser u. Mineralwässer.

Wasserglaslösung, :: Metallsalzen (Böttger) **101**, 295.

Wasserstoff, Ersetzung dess. durch Stickstoff in organischen Verbindungen (Griess) **101**, 74; und Kohlenoxydgas, Absorption ders. durch schmelzendes Kupfer (Caron) **100**, 497.

Wasserstoffsuperoxyd, Bildung dess. bei der Oxydation des wasserfreien Weingeistes etc. (Schönbein) **100**, 469.

Watts, J., über das spec. Gew. wässeriger Lösungen der Phosphorsäure, **101**, 58.

Weber, R., die Bildung von Stickoxydul bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf salpetrige Säure und Salpetersäure, **100**, 37; über einige Verbindungen des Platinchlorids und Goldchlorids, **101**, 42.

Wein, rother, Unterscheidung des künstlich gefärbten von ächtem (Philipps) **101**, 320.

Weingeist, wasserfreier, über die durch flüssige Kohlenwasserstoffe und andere kohlenstoffreiche Materien bewirkte Beschleunigung der Oxydation dess. und der damit verknüpften Bildung von Wasserstoffsuperoxyd (Schönbein) **100**, 469.

Weinsäure, über die Basicität ders. (Perkin) **101**, 390; und Citronensäure, neue Reaction zur Unterscheidung ders. (Chapman u. Smith) **102**, 320.

Weinsäureäther, :: Benzoylchlorid (Perkin) **101**, 390; :: Succinylchlorid (v. Dems.) **101**, 391; :: Chloracetyl (v. Dems.) **101**, 392.

Weiss, B., über den Farbstoff des Safrans, **101**, 65.

Weldon, A., Regeneration des zur Chlorentwickelung gebrauchten Braunsteins, **102**, 478.

Weltzien, C., über die Hydrate des Silberoxyduls und Silberoxyds, **100**, 504.

Wernerit, Mejonit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **101**, 479.

Werther, G., Analyse der Gewässer des Pregels und Oberteichs bei Königsberg, **100**, 499.

Whelpley u. Storer, über die allgemeinen metallurgischen Methoden ders. (Hunt) **102**, 362.

Wilkinson'scher Ofen, ein Verfahren in dems. Wolfram mit Gusseisen zu verbinden (Le Guen) **100**, 447.

Williams, Gr., die höheren Homologen des Chinolins, **102**, 335.

Wilm, Th., über Itaweinsäure, **101**, 493.

Winkler, Cl., Verfahren zur Darstellung von Jodwasserstoffsäure, **102**, 33; zur Kenntniss des Indiums, **102**, 273.

Wittingit und Gillingit, Analysen ders. (Cleve u. Nordenskjöld) **100**, 122.

Wöhler, Fr., zur Kenntniss des Osmiums, **100**, 407; quantitative Trennung von Kupfer und Palladium, **100**, 440.
Wöhler u. St. Claire-Deville, über graphitartiges Bor, **101**, 127.
Wolff, Jul., Analyse der Mineralquelle von Sztojka in Siebenbürgen, **101**, 318.
Wolff, J., über die Constitution der Anilinfarbstoffe, **101**, 169; über zwei neue Anilinderivate, **102**, 170.
Wolfram mit Gusseisen, ein Verfahren dies. im Wilkinson'schen Ofen zu verbinden (Le Guen) **100**, 447.
Wolfram-Bessemerstahl (v. Dems.) **101**, 314.
Wolframbronzen (Wagner) **102**, 306.
Wolframsäure, einige Verbindungen ders. (Ulik) **102**, 64.
Würtz, A., die Umwandlung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Phenole, **102**, 430.
Wyrouboff, G., die Farbstoffe der Flussspathe, **100**, 58.

X.

Xylol, Verb. dess. (Fittig u. Ernst) **100**, 174; (Beilstein u. Kreusler) **101**, 346.
Xylyl, Verb. dess. (Janasch) **102**, 189.

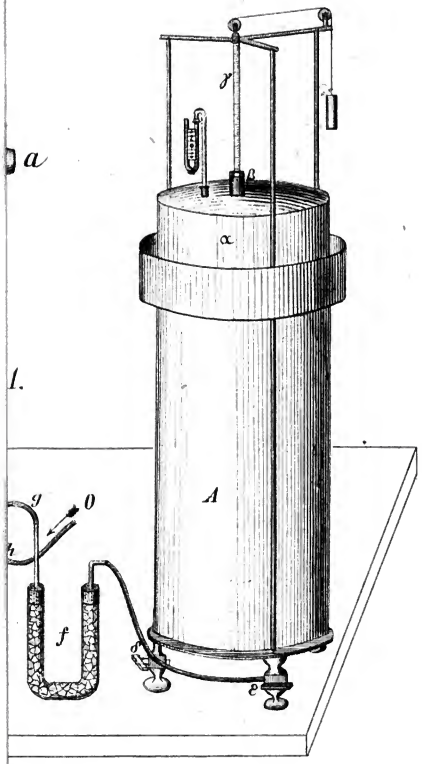
Z.

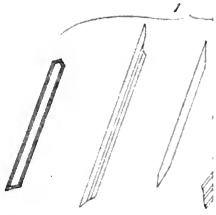
Zeolithe, verschiedene, über die alkalische Reaction ders. (Kenngott) **101**, 2.
Zerjau, L., Analyse eines Nickel-Kobalterzes von Dobschau, **100**, 255.
Zinin, N., über einige Derivate von Benzoin, **101**, 160.
Zink, :: Phosphorchlorür und Jodäthyl (Chapman u. Smith) **102**, 320; und Zinkoxyd, :: Kochsalz (Siersch) **100**, 507.
Zinkäthyl, Bereitung dess. (Chapman) **102**, 256.
Zinkoxyd, :: Kochsalz (Siersch) **100**, 507; kohlensaures, Löslichkeit dess. in kohlensäurehaltigem Wasser (Wagner) **102**, 236.
Zinktantalfluorid (Hermann) **100**, 397.
Zinnbronze oder Musivgold (Wagner) **102**, 308.
Zinnsäuren, über die isomeren (Barfoed) **101**, 368.

Druck von Fischer & Wittig in Leipzig.

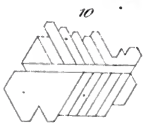
a

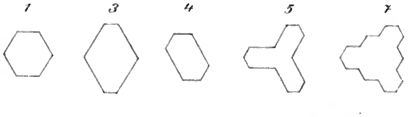
I.

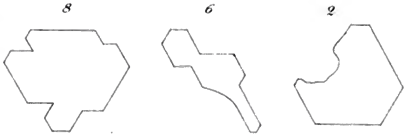


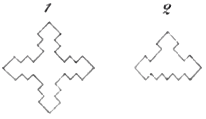


Eisenoxyd.

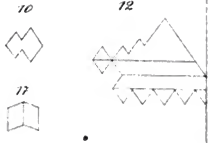


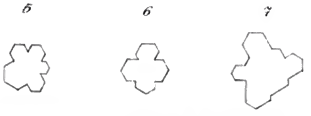




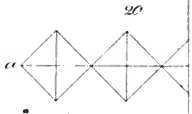


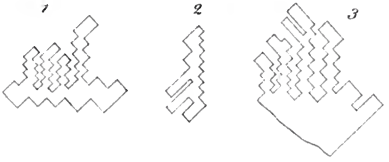
Titaneisenerz

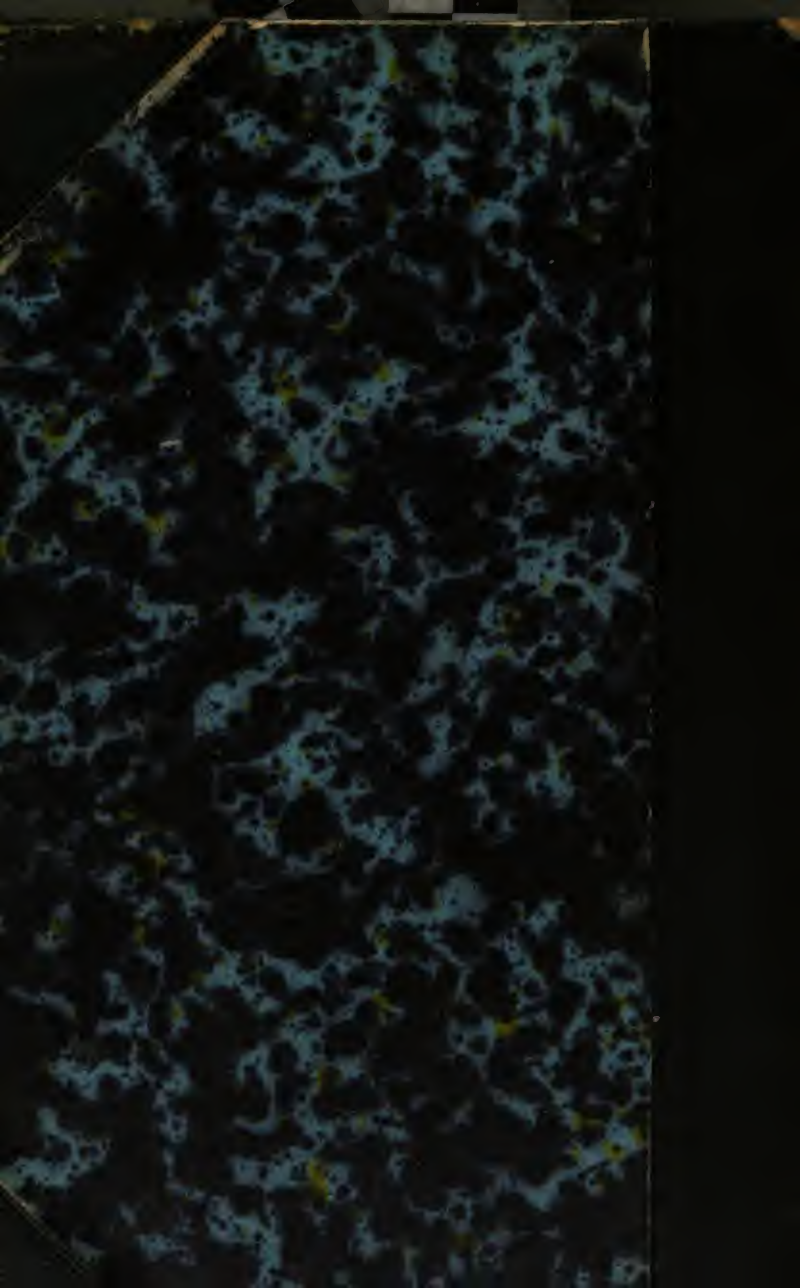




Titanhaltiges Eisenoxydoxydul.





G. Rose del.

A. Schpitze Lith. Inst. Ber